

Eduard Westphal

## SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDO FOTOLUMINESCENTES EM FORMA DE V DERIVADOS DA 5,6-DIARIL-2,3-DICIANOPIRAZINA

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso Graduação em  
Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina, como requisito para  
obtenção do título de graduado em  
Química.

Área de Concentração: Química  
Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

FLORIANÓPOLIS  
2006

## **AGRADECIMENTOS**

Em especial, gostaria de agradecer profundamente ao professor Hugo Gallardo por ter me recebido de braços abertos ao laboratório além dos seus constantes ensinamentos e aconselhamentos, indispensáveis a minha formação de químico.

Ao Rodrigo Cristiano pela grande ajuda, pelos vários esclarecimentos e imensa colaboração prestada no decorrer de todo o trabalho.

Aos demais colegas do laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Tiago, Bryk, André, Juliana, Japa, Roberta, Molin, Deise e Gilmar, muito obrigado pela amizade e assistência, e por fazer do laboratório um ambiente de trabalho descontraído, onde trabalhar é diariamente uma festa.

Ao Josefredo R. Pliego Jr. por ter me iniciado na carreira científica, além da grande ajuda e amizade.

Aos meus amigos do curso de química, em especial a toda a turma 031 (Eric, Tiago P., Tiago A. Tiago R., Luana, Vitinho, Juliana, Pexo, Rosane, Débora e Carol), porém sem excluir todas amizades conquistadas no decorrer do curso.

A todos os professores e funcionários do departamento de Química da UFSC que me ajudaram direta ou indiretamente durante a execução deste trabalho ou mesmo durante o curso. Em especial a Central de análise e os professores e técnicos responsáveis pelos aparelhos de RMN, Raios-X, DSC, TGA, espectrômetros de absorção e fluorescência.

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

E finalmente em especial a toda a minha família pelo suporte a distância. Sempre me dirigindo palavras positivas e reconfortantes.

# **ÍNDICE**

<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 – OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>19</b>
3.1 – Síntese.....	19
3.1.1 – Cristais líquidos em forma de V .....	19
3.1.1.1 – Unidade Central em forma de V .....	20
3.1.1.2 – Ácidos carboxílicos aromáticos (substituintes no centro aromático) .....	28
3.1.1.3 – Moléculas Alvo .....	35
3.2 – Análise de difração de Raio-X .....	41
3.3 – Propriedades Térmicas .....	44
3.3 – Propriedades Ópticas .....	47
<b>4 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>53</b>
5.1 - Sínteses.....	54
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>67</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação esquemática da anisometria dos dois grupos de cristais líquidos termotrópicos convencionais (a) forma de bastão característica dos CLT calamíticos (b) forma semelhante a um disco dos CLT discóticos (c) exemplo de CLT calamítico (d) exemplo de CLT discótico.....	11
<b>Figura 2</b> – Figura representando esquematicamente o arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.....	12
<b>Figura 3</b> - Exemplo de moléculas com propriedades líquido-cristalinas com formas não-convencionais (centros curvados): (a) banana, composto derivado do resorcinol, (b) forma de V, composto derivado do catecol, e (c) tipo tigela.....	13
<b>Figura 4</b> - Representação esquemática da possível organização de cristais líquidos contendo centro curvado. A seta indica a direção da polarização das camadas. (a) fase anti-ferroelétrica (b) fase ferroelétrica.....	14
<b>Figura 5</b> - Desenho estrutural das moléculas alvo a serem sintetizadas.....	19
<b>Figura 6</b> - Figura representativa da não-planaridade obtida através do efeito estéreo.....	20
<b>Figura 7</b> - Mecanismo de condensação benzoínica.....	22
<b>Figura 8</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>1</b> .....	23
<b>Figura 9</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>2</b> .....	24
<b>Figura 10</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>3</b> .....	25
<b>Figura 11</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>5</b> .....	26
<b>Figura 12</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>4</b> .....	27
<b>Figura 13</b> - Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto <b>4</b> .....	28
<b>Figura 14</b> - Mecanismo de esterificação utilizando DCC e DMAP.....	30
<b>Figura 15</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>8</b> .....	31
<b>Figura 16</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>10</b> .....	33
<b>Figura 17</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H do composto <b>11</b> .....	34
<b>Figura 18</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da molécula alvo <b>12</b> .....	36

<b>Figura 19</b> - Espectro de RMN- <sup>13</sup> C da molécula alvo <b>12</b> .....	37
<b>Figura 20</b> - Espectro de RMN- <sup>1</sup> H da molécula alvo <b>13</b> .....	39
<b>Figura 21</b> - Espectro de RMN- <sup>13</sup> C da molécula alvo <b>13</b> .....	39
<b>Figura 22</b> - Estrutura molecular do composto <b>5</b> obtida por difração de raio-X de um monocristal.....	41
<b>Figura 23</b> - DSC do composto <b>12</b> com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A linha em preto representa o primeiro aquecimento enquanto que a em vermelho o segundo aquecimento.....	44
<b>Figura 24</b> - DSC do composto <b>13</b> utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.....	46
<b>Figura 25</b> - Espectro de absorção no UV-vis dos compostos finais <b>12</b> e <b>13</b> em solução de CHCl <sub>3</sub> .....	47
<b>Figura 26</b> - Espectro de fluorescência dos compostos finais <b>12</b> e <b>13</b> em solução de CHCl <sub>3</sub> .....	48
<b>Figura 27</b> - Espectro de absorção no UV-vis com as soluções “ajustadas” de modo a possuírem aproximadamente a mesma absorção em 350 nm.....	49
<b>Figura 28</b> - Espectro de fluorescência obtido a partir das mesmas soluções utilizadas no espectro de absorção da figura 27.....	50
<b>Figura 29</b> – Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto <b>8</b> .....	60
<b>Figura 30</b> - Espectro de RMN- <sup>13</sup> C do composto <b>11</b> .....	63

## **LISTA DE ESQUEMAS E TABELAS**

<b>Esquema 1</b> – Rota sintética inicial da unidade central em forma de V.....	21
<b>Esquema 2</b> – Alteração da rota sintética da unidade central em forma de V.....	26
<b>Esquema 3</b> – Rota sintética do primeiro substituinte.....	29
<b>Esquema 4</b> – Rota sintética do segundo substituinte.....	32
<b>Esquema 5</b> – Reação de obtenção do produto final <b>12</b> .....	35
<b>Esquema 6</b> – Reação de obtenção do produto final <b>13</b> .....	38
<b>Tabela 1</b> - Dados cristalográficos e de refinamento da análise de difração de raio-X.....	42
<b>Tabela 2</b> - Alguns comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação.....	43
<b>Tabela 3</b> - Dados e resultados do cálculo de rendimento quântico dos compostos finais.....	51

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

CLT – Cristais Líquidos Termotrópicos

Cr – Fase cristalina

SmA – Mesofase esméctica A

SmC – Mesofase esméctica C

N – Mesofase nemática

I – Líquido Isotrópico

OLEDs – Organic Light Emitting Diodes

LCD – Liquid Crystal Displays

UV-vis – Ultravioleta e visível

TsOH – Ácido p-toluenossulfônico

RMN-<sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

IV – Infravermelho

ppm – Partes por milhão

DAMN – Diaminomaleonitrila

RMN-<sup>13</sup>C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

DCC - Diciclohexil-carbodiimida

DMAP - N,N-dimetilaminopiridina

DHU - Diciclohexil-uréia

DPTS – Dipropiltrisulfeto

TGA – Análise Termogravimétrica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

MOLP – Microscópio Óptico de Luz Polarizada

TMS – Tetrametilsilano

TLC – Cromatografia de Camada Delgada



## **RESUMO**

A síntese de dois novos compostos luminescentes em forma de V derivados da 5,6-diaril-2,3-dicianopirazina foi planejada e dividida em duas etapas. Iniciando pela síntese da unidade central através de uma condensação benzoínica seguida de oxidação do álcool secundário, desproteção e condensação com a DAMN. A segunda etapa consistiu na preparação dos substituintes e obtenção dos produtos finais via esterificação com DCC e DMAP. Todos os intermediários foram devidamente caracterizados por IV, RMN e ponto de fusão. Foi realizada análise de difração de raio-X da unidade central em forma de V, confirmando a não-planaridade de ambos os anéis benzênicos em posição *orto*.

As propriedades térmicas dos compostos finais foram determinadas por microscopia óptica de luz polarizada, DSC e TGA. Ambos não apresentaram propriedades líquido-cristalinas, no entanto apresentaram estados super-resfriados, além de transição vítrea no caso do produto final com 6 cadeias alquílicas (**13**). Também possuem facilidade para formação de filmes amorfs.

Os compostos finais apresentaram fraca luminescência em solução de clorofórmio, com eficiência quântica baixa (0,015 para o composto **12** e 0,012 para o composto **13**).

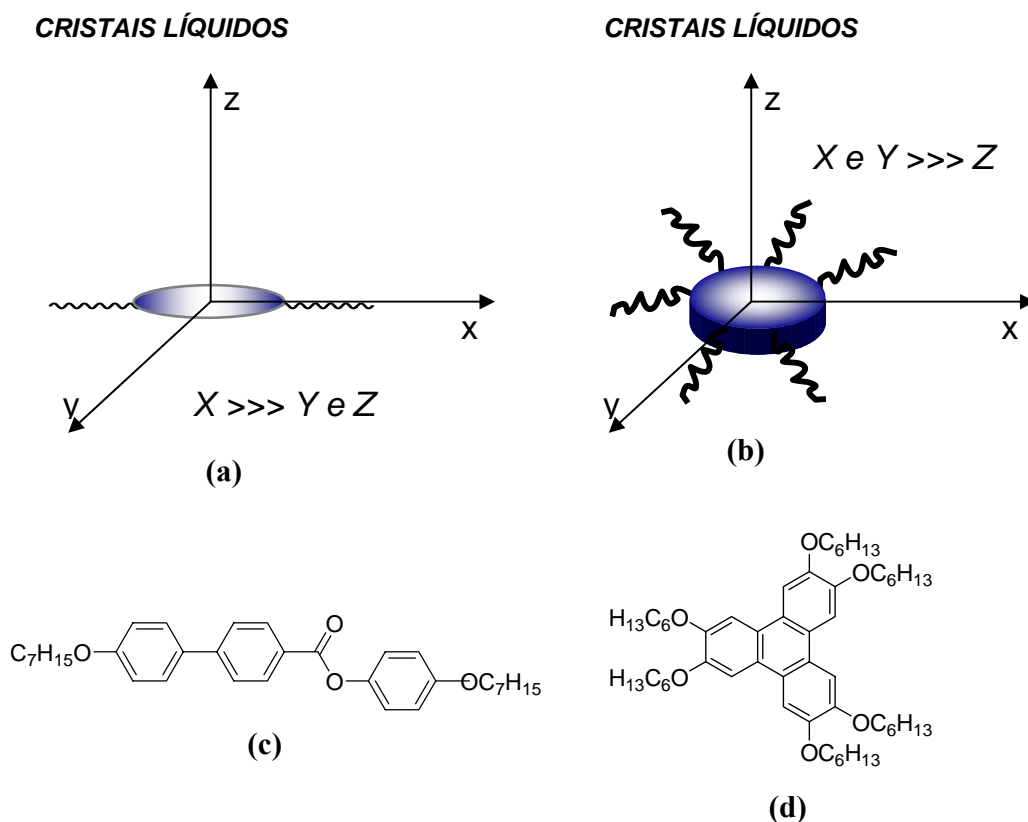
# **1 - INTRODUÇÃO**

Já é de conhecimento da grande maioria da população, que a matéria possui três estados físicos bastantes distintos, o sólido, o líquido e o gasoso. Existe, porém um quarto estado, situado entre o estado sólido e o líquido, que é caracterizado por possuir propriedades intermediárias, ou seja, tanto a fluidez dos líquidos quanto a anisotropia óptica dos sólidos. Este quarto estado da matéria é denominado de cristal líquido, sendo que as fases líquido-cristalinas são freqüentemente denominadas de *mesofases* e suas moléculas constituintes de *mesógenos*.

Os cristais líquidos foram descobertos pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888, enquanto estudava o Benzoato de Colesterila. Friedrich observou que o composto apresentava dois pontos de fusão bem distintos. No primeiro, o sólido fundia para um líquido turvo, o qual com o aumento da temperatura fundia novamente para um líquido transparente. Friedrich, intrigado, enviou amostras do composto para Otto Lehmann, físico alemão, que ao analisar o líquido turvo em um microscópio óptico equipado com luz polarizada, concluiu que o líquido turvo possuía comportamento semelhante a cristais. Esta é a origem do termo “Cristal Líquido”. Estudos posteriores determinaram que um dos requisitos básico para que uma molécula possua estas propriedades peculiares dos cristais líquidos é a anisometria geométrica.

A anisometria geométrica é derivada da própria estrutura molecular dos cristais líquidos. Existem basicamente dois grandes grupos de cristais líquidos termotrópicos (CLT) convencionais, os calamíticos e os discóticos, como pode ser observado na figura 1. Na figura 1a vemos claramente que os CLT calamíticos possuem a forma semelhante a um

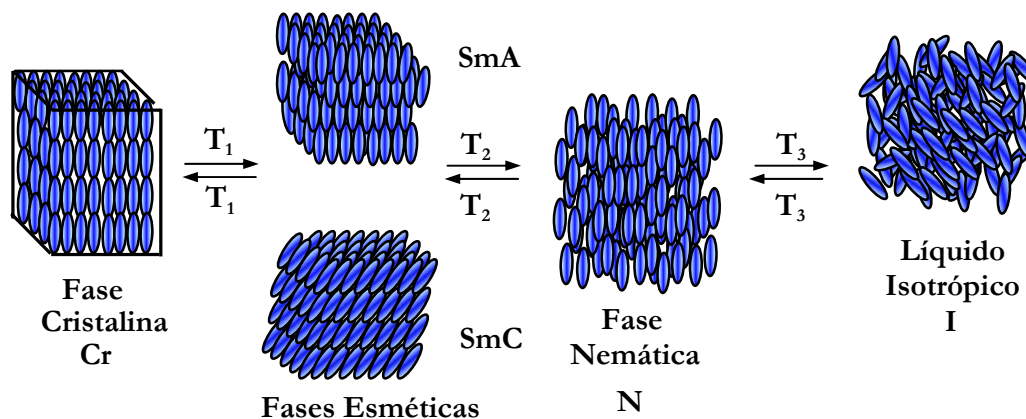
bastão, onde o eixo X é muito maior que os eixos Y e Z., como exemplificado (Figura 1c). Já os CLT discóticos por sua vez possuem a forma de um disco, onde agora tanto o eixo X como o Y são muito maiores que o Z.



**Figura 1** – Representação esquemática da anisometria dos dois grupos de cristais líquidos termotrópicos convencionais (a) forma de bastão característica dos CLT calamíticos (b) forma semelhante a um disco dos CLT discóticos (c) exemplo de CLT calamítico (d) exemplo de CLT discótico.

Além dos cristais líquidos **termotrópicos** que possuem a própria molécula como unidade geradora de mesomorfismo, de modo que as transições de fases são em função da temperatura (como apresentado esquematicamente na figura 2), os cristais líquidos podem ser enquadrados em outro grupo principal, os cristais líquidos **liotrópicos**. Neste, a unidade

geradora do mesomorfismo é a micela proveniente da agregação de moléculas de surfactantes.<sup>1-3</sup>



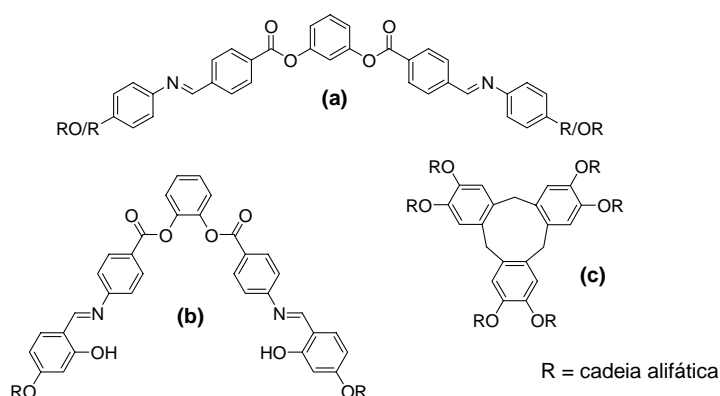
**Figura 2** – Figura representando esquematicamente o arranjo molecular durante as transições entre as fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico.

Como demonstrado na figura 2, a fase sólida caracteriza-se pela alta organização e ordem posicional e orientacional. Com o aquecimento, as vibrações térmicas aumentam até certo ponto em que as moléculas estejam distantes o suficiente para poder manter algum arranjo molecular. Então, a ordem posicional e orientacional são completamente perdidas, e tem-se a fusão para o estado líquido isotrópico. No caso de cristais líquidos termotrópicos, o sólido funde para uma mesofase, onde a ordem posicional é parcialmente ou totalmente perdida, entretanto, algum grau de ordem orientacional das moléculas ainda é mantido.

Existem vários tipos de mesofases diferentes, as quais dependem diretamente do tipo de estrutura molecular dos mesógenos. É possível que mais de uma mesofase esteja presente num mesmo composto. Os cristais líquidos termotrópicos possuem mais comumente três tipos de mesofases, as quais estão apresentadas na Figura 2. A fase nemática (N) possui a estrutura mais simples de todas as mesofases, sendo a mais desordenada. Ela caracteriza-se pela ordem orientacional dos longos eixos de suas

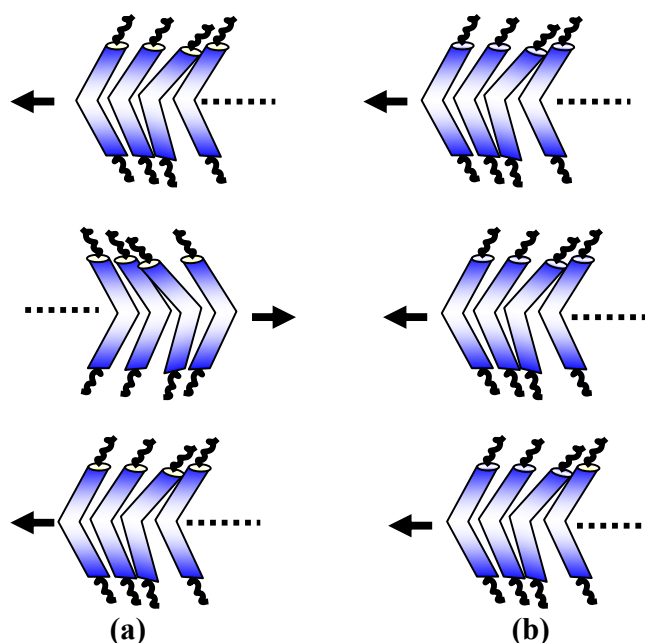
moléculas, além de ausência de qualquer ordem posicional. A fase esmética (Sm) por sua vez, é sensivelmente mais organizada que a nemática, possuindo certa ordem posicional (formação das camadas). A mesofase esmética A (SmA) é a mais simples dentre as mesofases esméticas. Nesta, os longos eixos moleculares estão orientados, na média, de maneira perpendicular aos planos formados pelas camadas. Caso ocorra uma leve inclinação deste eixo orientacional, outra mesofase é obtida, a esmética C (SmC).

Como já citado, a forma molecular dos cristais líquidos tradicionais lembra a forma de bastões ou discos. Porém nos últimos anos vem ressurgido o interesse no planejamento e síntese de cristais líquidos de formas não-convencionais.<sup>4</sup> Oligômeros, moléculas com centro curvado e dendrímeros são exemplos desta nova classe.<sup>5</sup> De todas as geometrias moleculares não clássicas conhecidas por possuírem propriedades líquido-cristalinas, moléculas com centro curvado (*forma de banana*, *forma de V* e *forma de tigela*) (figura 3) têm recebido grande atenção científica desde a descoberta, por Takezoe e colaboradores,<sup>6</sup> de que alguns destes compostos aquirais podem se organizar de tal maneira (figura 4) a formar mesofases ferroelétricas e antiferroelétricas, propriedades até então inerentes de cristais líquidos contendo centro quiral.



**Figura 3** – Exemplo de moléculas com propriedades líquido cristalinas com formas não-convencionais (centros curvados): (a) banana, composto derivado do resorcinol, (b) forma de V, composto derivado do catecol, e (c) tipo tigela.

A ferroeletricidade é a polarização macroscópica espontânea, sendo que materiais ferroelétricos apresentam propriedades úteis, entre elas atividade ótica não-linear de segunda ordem. A grande potencialidade dessa tem sido reconhecida desde os primeiros ferroelétricos relatados. Investigações sobre suas propriedades elétricas e resposta eletro-óptica foram largamente realizadas levando a um vasto número de novas estruturas, propriedades e aplicações. As principais aplicações eletro-ópticas dos cristais líquidos ferroelétricos baseiam-se em sua rápida resposta aos campos elétricos.<sup>7-10</sup>



**Figura 4** – Representação esquemática da possível organização de cristais líquidos contendo centro curvado. A seta indica a direção da polarização das camadas. (a) fase anti-ferroelétrica (b) fase ferroelétrica.

Uma outra característica interessante de cristais líquidos é a possibilidade de sua funcionalização pela incorporação de propriedades adicionais, além da sua inerente qualidade de auto-organização. A luminescência é um exemplo de propriedade adicional que é largamente utilizada na funcionalização destes materiais. Ela pode ser obtida pela

síntese de mesógenos altamente conjugados,<sup>11</sup> formando estruturas supramoleculares auto-associadas com elevada mobilidade de carga, as quais são ótimas para aplicações em dispositivos eletroluminescentes como os OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*).<sup>12</sup>

A luminescência dos compostos orgânicos ocorre essencialmente devido a transições eletrônicas entre orbitais  $\pi$  (ligante) e  $\pi^*$  (anti-ligantes).<sup>13</sup> A luminescência pode ser gerada por vários mecanismos, sendo que a ocorrida devido a excitação por fótons é denominada fotoluminescência. Em 1852, durante estudos científicos sobre o fenômeno da luminescência, Stokes percebeu que a luz absorvida não possuía o mesmo comprimento de onda da luz emitida. Este fenômeno ficou conhecido por deslocamento de Stokes, e pode ser compreendido devido a conversão de parte da energia absorvida na forma de fótons, em energia vibracional. A eficiência da luminescência de um material pode ser medida através de seu valor de rendimento quântico.<sup>14</sup> No caso da fotoluminescência, este se baseia na razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos, sendo o último medido a partir da área do espectro de absorção de um padrão cuja eficiência quântica é bem conhecida. Já a quantidade de fótons emitida é obtida através da área do espectro de fluorescência do produto em questão, de modo que todas as análises são realizadas sobre as mesmas condições experimentais.<sup>15</sup>

A introdução de heterociclos na estrutura dos cristais líquidos é um método bastante útil e eficaz para se variar propriedades tais quais geometria, polaridade, estabilidade química e térmica entre outras, o que é de suma importância na busca de sistemas funcionais cada vez mais eficientes. Afinidade eletrônica, por exemplo, pode ser atingida pela incorporação de átomos de nitrogênio deficientes de elétrons na estrutura molecular sintetizando materiais que incluam anéis como oxadiazol, pirazina, quinoxalina, etc.<sup>16,17</sup>

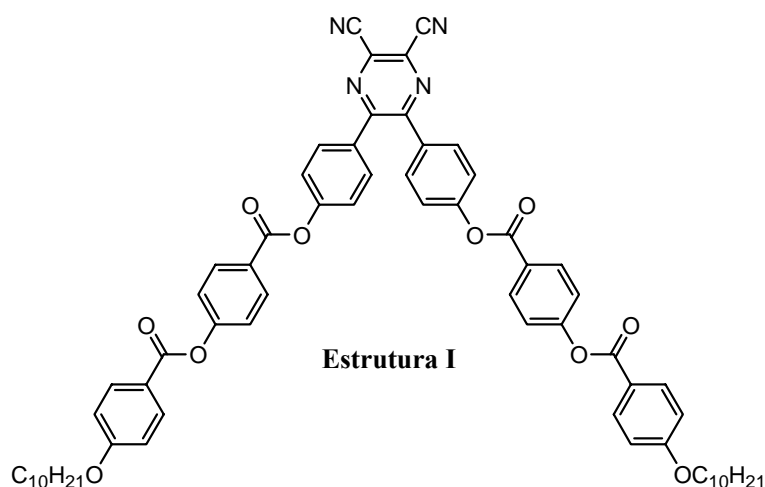
Sem dúvida, os cristais líquidos são uma classe de compostos muito interessante e que possuem uma intensa gama de aplicações tecnológicas. Nos momentos atuais, têm-se destacado principalmente pela sua crescente utilização em visores de calculadoras, celulares, notebooks, palmtops, televisores, termômetros e até mesmo janelas, que, ao simples apertar de um botão, passam de translúcidas para opacas. Contudo, esta é apenas a “ponta do iceberg”. Moléculas com propriedades líquido-cristalinas possuem aplicações que vão desde sensores ferroelétricos a surfactantes, passando por catalisadores, agentes de liberação controlada de fármacos, membranas e até mesmo células artificiais.<sup>4,7,18</sup>

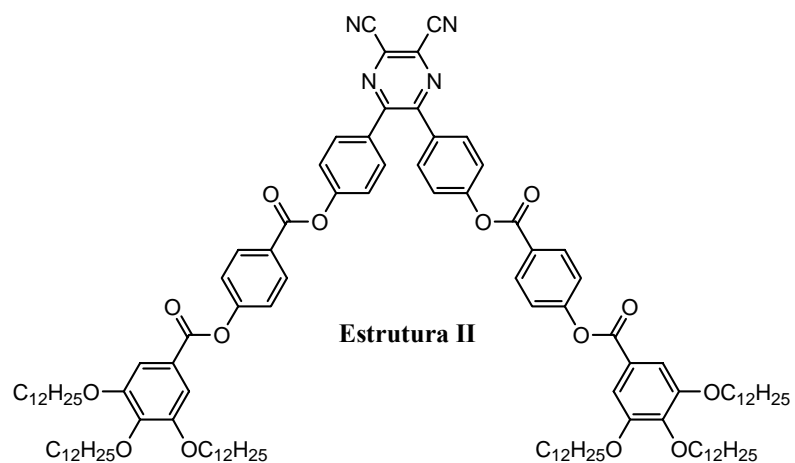


## **2 – OBJETIVOS**

Cristais líquidos têm se tornado a quintessência em materiais eletrônicos moleculares da atual era. Conseqüentemente, eles são considerados materiais de altíssima tecnologia e vastamente encontrados em mostradores de LCD (Liquid Crystal Displays). Pesquisas relacionadas a estes materiais têm gerado investimentos milionários. Esta é sem dúvida uma área do conhecimento que depende profundamente da inter e multidisciplinariedade, cabendo aos químicos desenvolver, apresentar, estudar e aplicar novos materiais com propriedades inovadoras.

Deste modo, o presente trabalho tem como meta primária a síntese e caracterização de duas novas moléculas em forma de V derivadas da 5,6-diaril-2,3-dicianopirazina, inserindo propriedades como a líquido-cristalina e luminescência. Para isso, realizar-se-á a síntese do núcleo rígido central não-planar 2,3-diciano-5,6-bis(4-hidroxifenil)pirazina, para posterior síntese das moléculas-alvo contendo a respectiva unidade central (Estruturas I e II). Espera-se que a não-planaridade forçada da unidade central possa prover o composto com um novo tipo de empacotamento líquido cristalino.



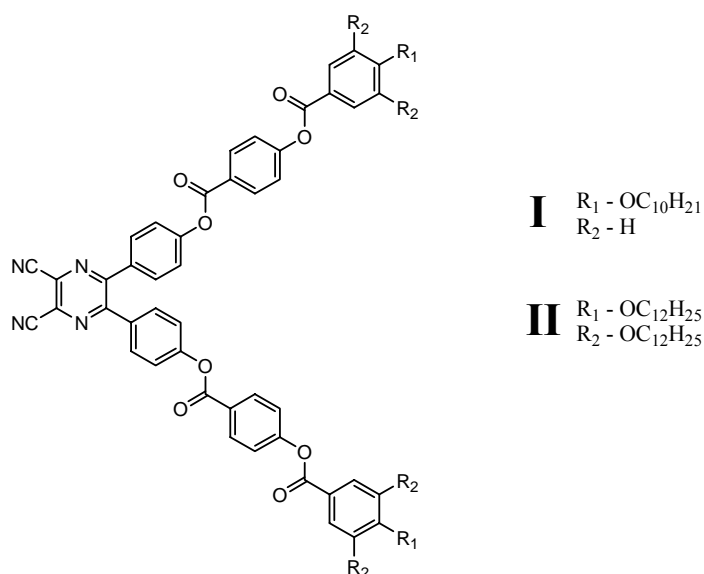


O segundo objetivo é o estudo das propriedades térmicas e ópticas dos compostos finais através de microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção no UV-vis e fluorescência.

## **3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 – Síntese**

A síntese de duas moléculas alvo foi planejada, de modo que ambas possuem geometria em forma de V (**I** e **II**), as quais estão apresentadas na figura 5. O planejamento destas estruturas foi realizado na tentativa de obter cristais líquidos e conciliar propriedades como a luminescência, estabilidade química e física, certa flexibilidade e anisometria e ponto de fusão relativamente baixo.

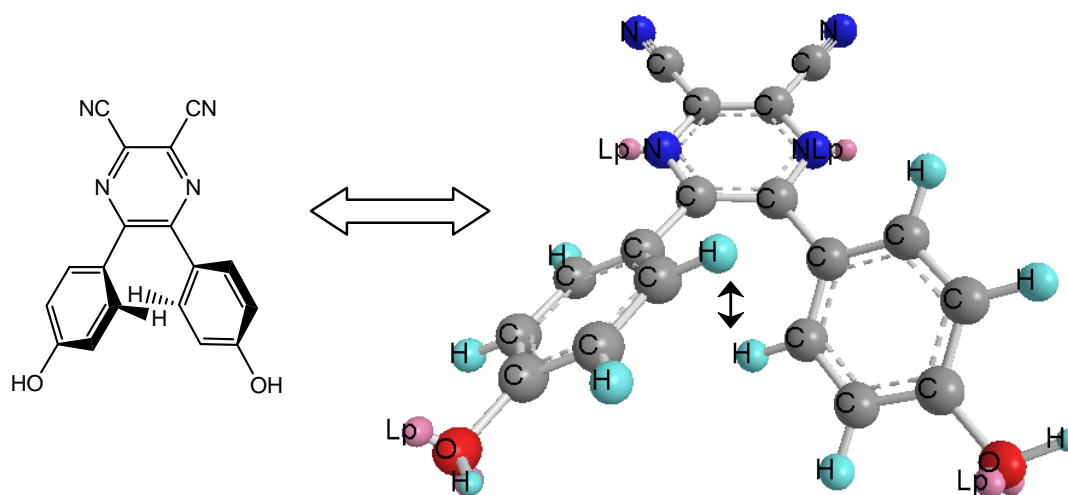


**Figura 5** - Desenho estrutural das moléculas alvo a serem sintetizadas.

#### **3.1.1 – Cristais líquidos em forma de V**

É importante ressaltar que o planejamento da unidade central em forma de V foi realizado com o intuito de buscar e estudar um novo tipo de empacotamento molecular

líquido cristalino. Para isso, a planaridade da molécula foi diminuída. Isto foi obtido pelo efeito estéreo provocado entre os hidrogênios dos anéis aromáticos em posição *orto* entre si, como apresentado na figura 6.

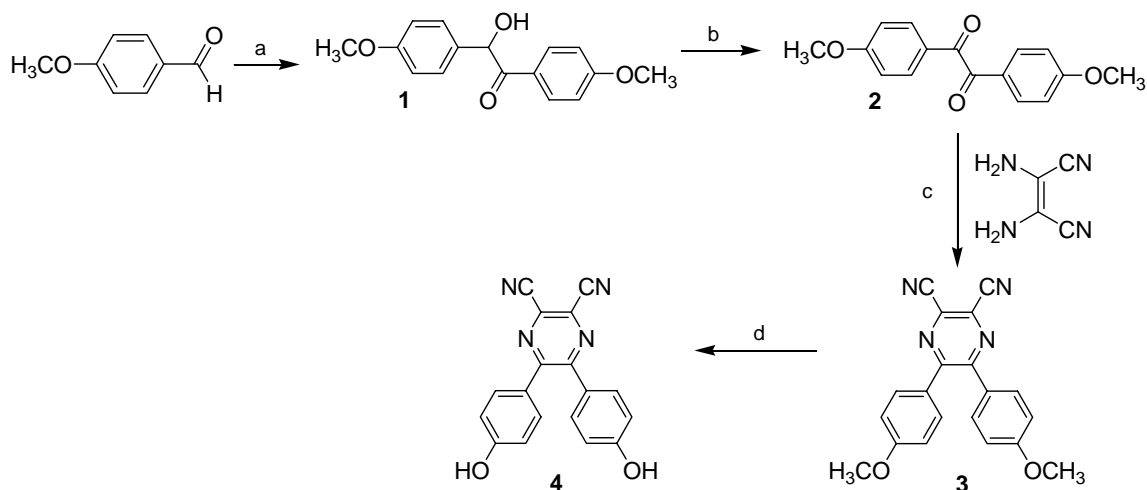


**Figura 6** – Figura representativa da não-planaridade obtida através do efeito estéreo.

#### **3.1.1.1 – Unidade Central em forma de V**

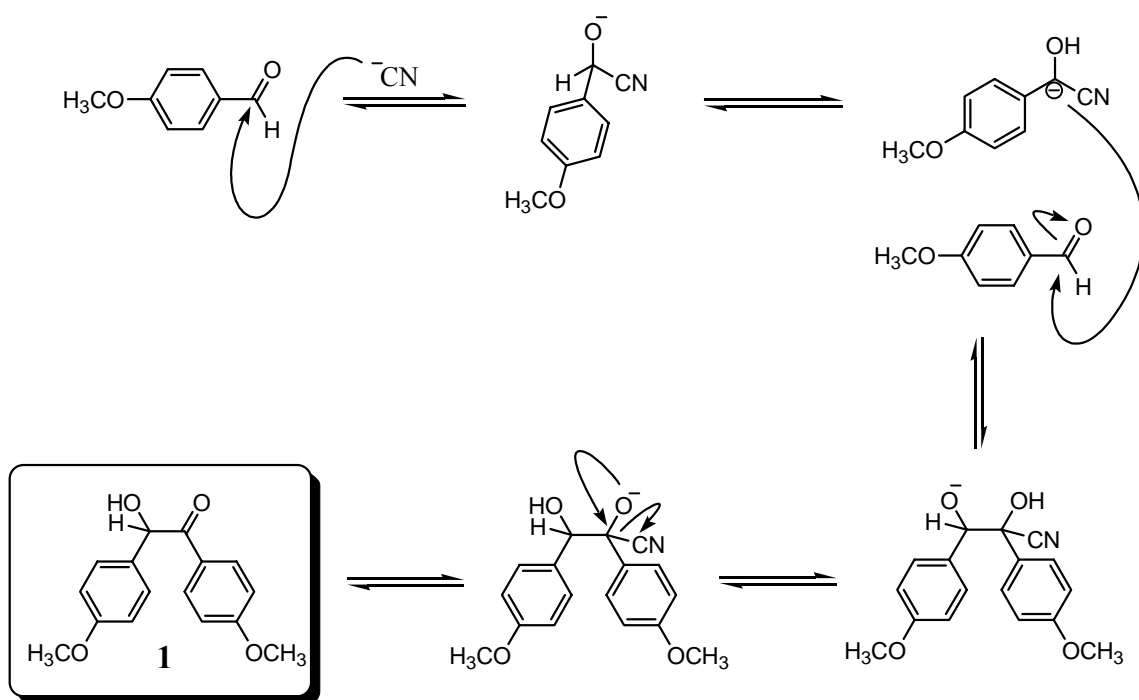
A síntese dos compostos finais começou pela preparação da unidade central em forma de V 5,6-diaril-2,3-dicianopirazina, a qual determinará a forma de todos os produtos finais derivados desta unidade. A rota sintética escolhida para a sua síntese está apresentada no esquema 1.

**Esquema 1** – Rota sintética inicial da unidade central em forma de V



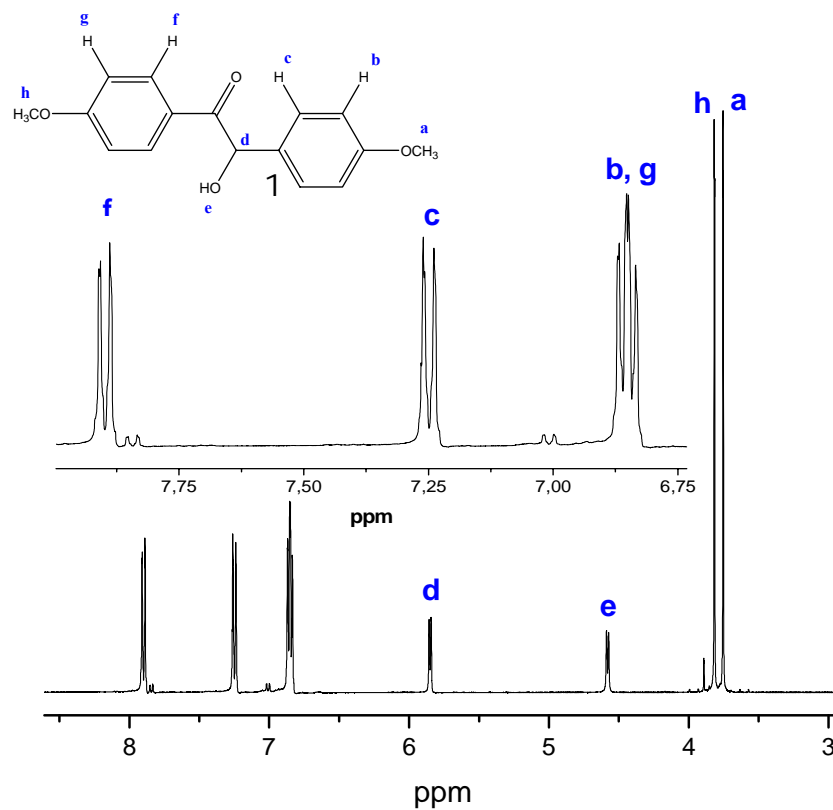
**Reagentes:** a) KCN, EtOH/H<sub>2</sub>O (37,7 %); b) CuSO<sub>4</sub>, piridina/H<sub>2</sub>O (93,4 %); c) TsOH<sub>cat.</sub>, MeOH (87,3 %); d) BBr<sub>3</sub>, éter (-78 °C).

Como apresentado no esquema 1, a síntese iniciou-se pela condensação benzoínica entre duas moléculas de anisaldeído utilizando KCN como catalisador, seguindo roteiro já descrito na literatura.<sup>19</sup> Como apresentado na figura 7, a função do catalisador é iniciar a reação através de um ataque nucleofílico ao carbono da carbonila de uma das moléculas de anisaldeído. Em seguida, após uma transferência de próton e conseqüente formação de carbânion, ocorre um ataque nucleofílico do carbânion ao carbono carbonílico de outra molécula de anisaldeído. Ao final, após outra transferência intramolecular de próton, ocorre a saída do grupo CN<sup>-</sup> e formação do produto anisoína (1). A reação em si se processou de maneira bastante simples, resultando em um rendimento razoável (37,7 %), comparável ao obtido na literatura (40 %).



**Figura 7** – Mecanismo de condensação benzoínica.<sup>20</sup>

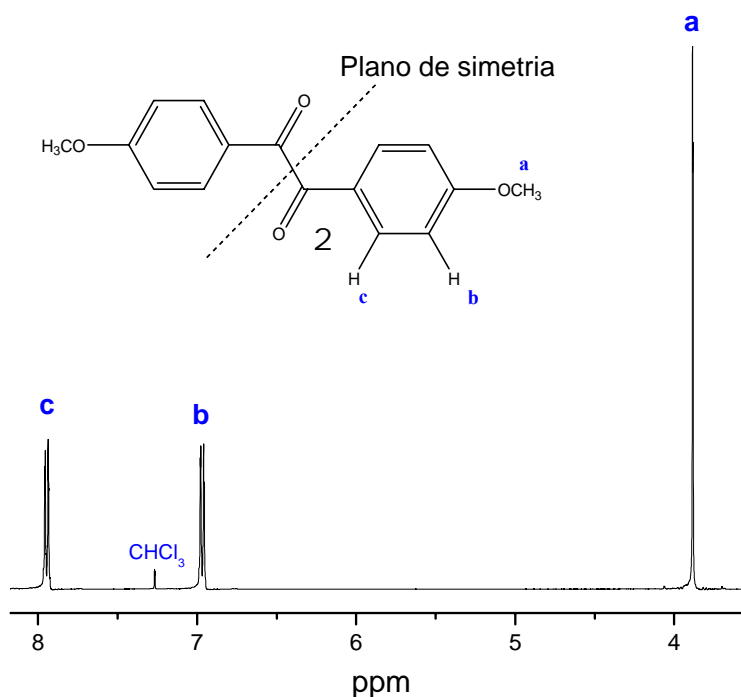
O composto **1** foi caracterizado por RMN- $^1\text{H}$ , cujo espectro pode ser visualizado na figura 8. No espectro podemos observar todos os picos esperados indicando elevada pureza do produto. É possível notar que o tamanho do sinal identificado como “e” é menor que o sinal “d”, devendo-se a troca de parte dos hidrogênios da hidroxila por átomos de deutério do proveniente solvente deuterado. No espectro de IV é bem visível a presença da banda larga e intensa em  $3466\text{ cm}^{-1}$ , a qual é referida a ligação O-H da hidroxila, a qual por sua vez é inexistente nos reagentes.



**Figura 8** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **1**.

Conforme o esquema 1, o passo seguinte foi a oxidação do grupo OH da anisoína. Nesta reação foi utilizado o  $\text{CuSO}_4$  como agente oxidante e uma mistura de piridina e  $\text{H}_2\text{O}$  como meio reacional, de acordo com a técnica já estabelecida.<sup>21</sup> Novamente a reação se processou de maneira bastante simples, obtendo-se o anisil (**2**) com um alto rendimento (93,4 %) e pureza, sem a necessidade de qualquer tipo de purificação. A obtenção do produto pode ser observada pela mudança no espectro de IV, onde ocorre o desaparecimento da banda referente a hidroxila. Já no espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 9), devido a presença de um plano de simetria na região entre as carbonilas, nota-se apenas 3 picos referentes aos 3 tipos de hidrogênio existentes (1 da metoxila e 2 aromáticos). Um

pequeno sinal em aproximadamente 7,26 ppm é referente ao hidrogênio do clorofórmio, o qual foi utilizado como solvente para confecção do espectro.

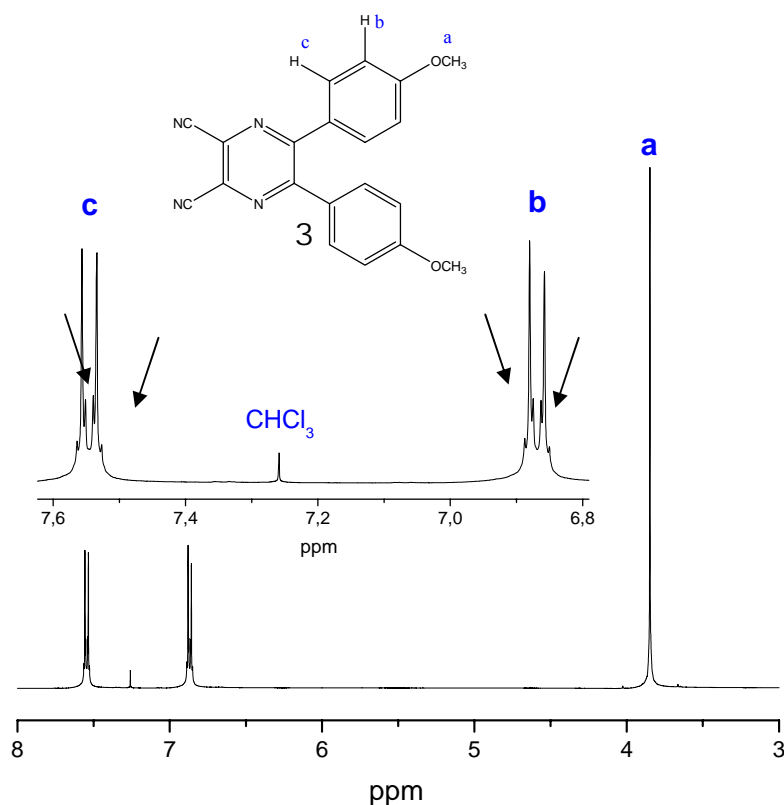


**Figura 9** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **2**.

A terceira etapa na síntese da unidade central é a ciclização e formação do anel da pirazina através da reação de condensação entre a diaminomaleonitrila (DAMN) e as duas carbonilas. O mecanismo desta reação é bastante simples e similar a formação de uma imina. Inicialmente o grupo amina ataca uma carbonila do anisil, formando uma imina. Posteriormente, a outra amina da mesma molécula de DAMN promove ataque a carbonila, formando mais uma imina e conseqüente ciclização e formação da pirazina (**3**). A obtenção do produto pode ser facilmente visualizada pelo espectro de IV, onde ocorre o desaparecimento da banda em  $1655\text{ cm}^{-1}$  referente a carbonila e o aparecimento de outra banda em  $2233\text{ cm}^{-1}$  referente a nitrila. A ciclização rendeu um bom rendimento (87,3 %), já após a purificação do composto **3** por recristalização em acetonitrila. A pureza bem como



a reafirmação de ocorrência da reação pode ser observada pelo espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 10). Devido à falta de planaridade, os hidrogênios aromáticos apresentam pequenos desdobramentos, como pode ser observado no espectro.

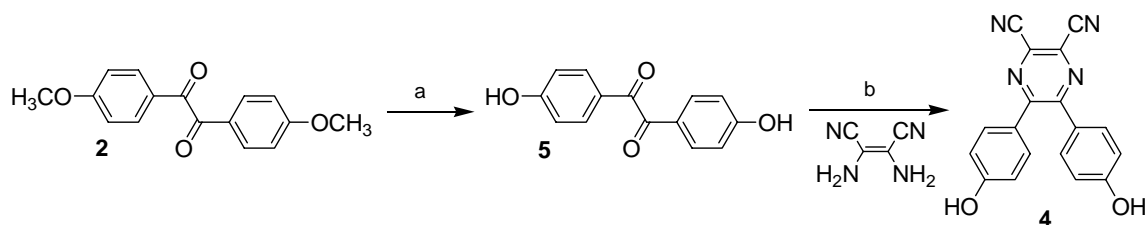


**Figura 10** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **3**.

Seguindo o esquema, a última etapa para obtenção da unidade central refere-se a desmetilação dos grupos metoxilas terminais, utilizando  $\text{BBr}_3$  em éter a  $-78^\circ\text{C}$ . Contudo, esta reação gerou uma grande mistura, e uma fração muito pequena do produto desejado **4**, o qual foi dificultosamente isolado por cromatografia em coluna.

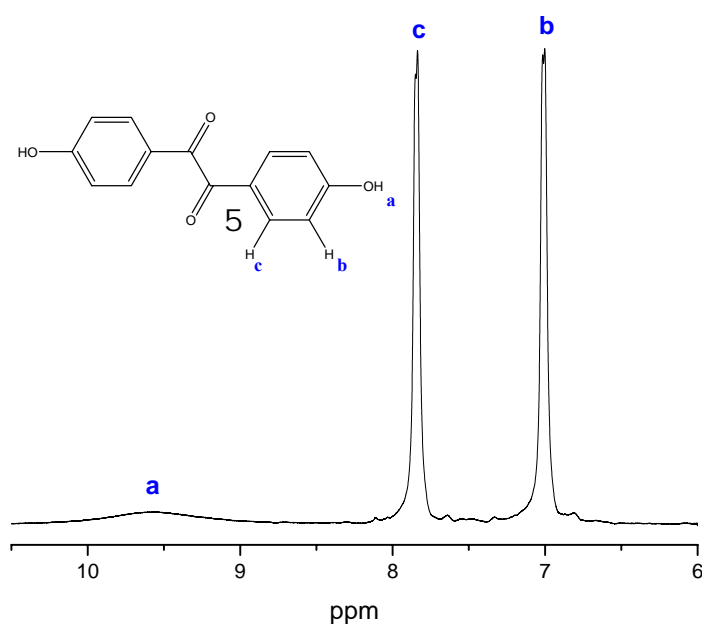
Deste modo, a rota sintética foi reavaliada e optou-se por realizar o processo de eliminação do grupo protetor metila antes da reação com a DAMN e conseqüente formação do anel da pirazina, como demonstrado no esquema 2.

**Esquema 2** – Alteração da rota sintética da unidade central em forma de V



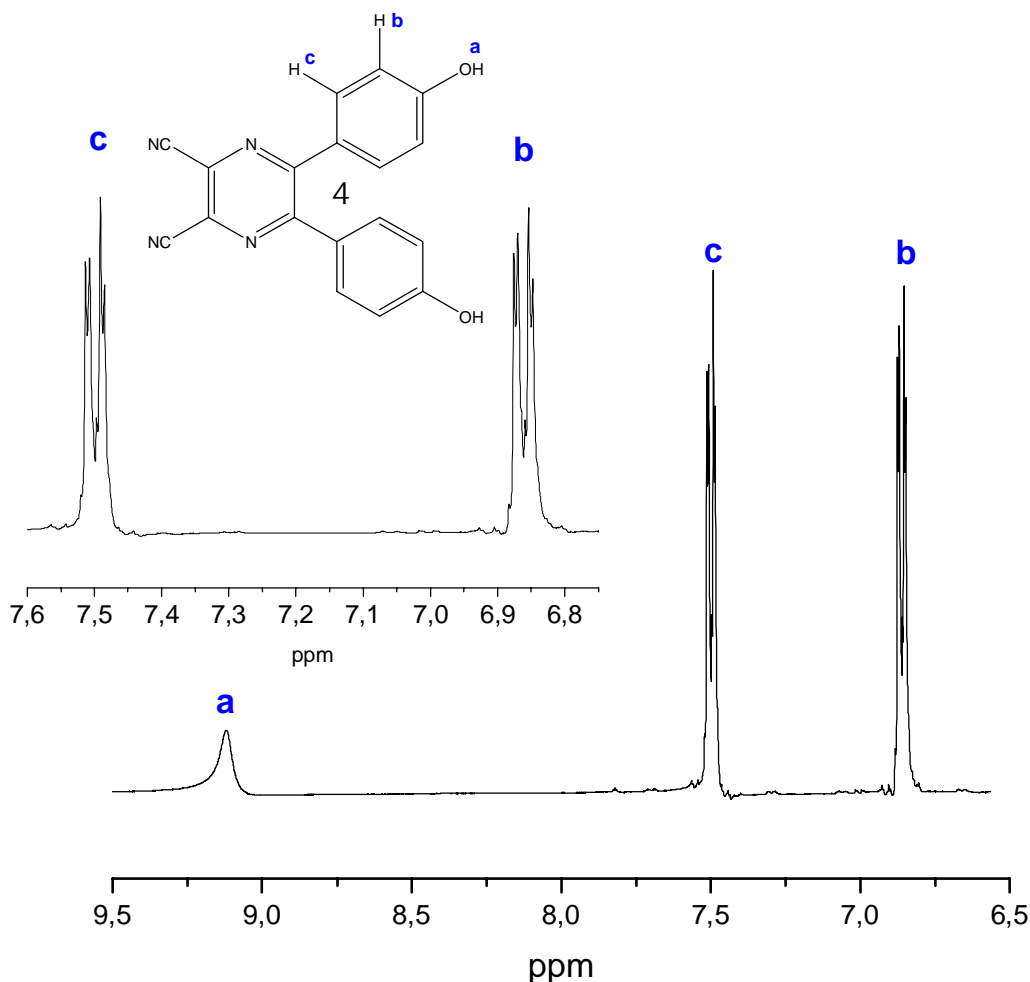
**Reagentes:** a)  $\text{HBr}_{(\text{aq})}$  48 %,  $\text{AcOH}$  (73,4 %); b)  $\text{TsOH}_{\text{cat.}}$ ,  $\text{MeOH}$  (91,6 %).

Deste modo, para a remoção do grupo protetor metila do anisil (**2**) através de um mecanismo de quebra de éteres por HX bastante conhecido,<sup>22-24</sup> foi utilizado uma mistura 1:1 (em volume) de HBr aquoso (48 %) e ácido acético para aumentar o ponto de ebulição da mistura. Após um período relativamente longo de refluxo, obteve-se o produto **5** com rendimento razoavelmente bom (73,4 %) e elevada pureza.. A confirmação da desmetilação pode ser obtida tanto por IV, com o aparecimento da banda intensa e larga em  $3256\text{ cm}^{-1}$ , a qual é característica da hidroxila de fenóis, como por RMN- $^1\text{H}$  (Figura 11), com a presença dos dois sinais de hidrogênio aromáticos e aparecimento de um pico alargado de fenóis.

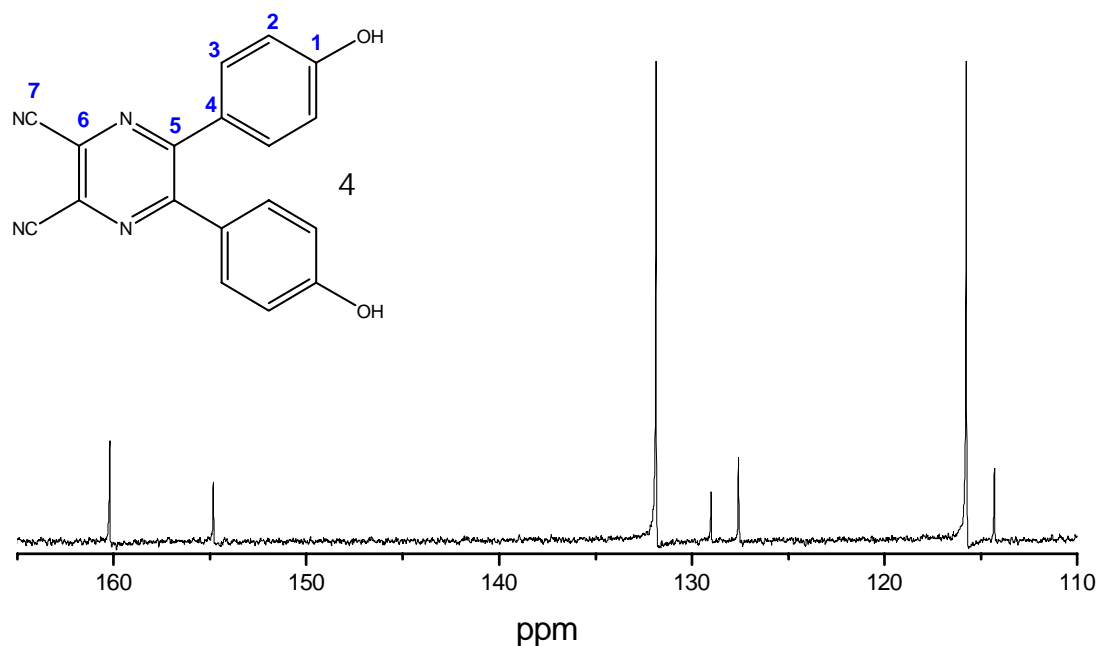


**Figura 11** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **5**.

A próxima e última etapa é a reação do produto **5** com a DAMN para obtenção da unidade central (**4**), do mesmo modo como realizado para o composto **2**. A reação foi novamente confirmada por IV onde ocorre o desaparecimento da banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  referente a carbonila e o aparecimento de outra banda em  $2250\text{ cm}^{-1}$  referente a nitrila. Após purificação por coluna cromatográfica, foi obtido um ótimo rendimento (91,6 %) com uma altíssima pureza, como pode ser observado pelos RMN- $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Figura 12 e 13). Novamente aqui, podemos notar um pequeno desdobramento nos sinais dos hidrogênios aromáticos.



**Figura 12** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **4**.



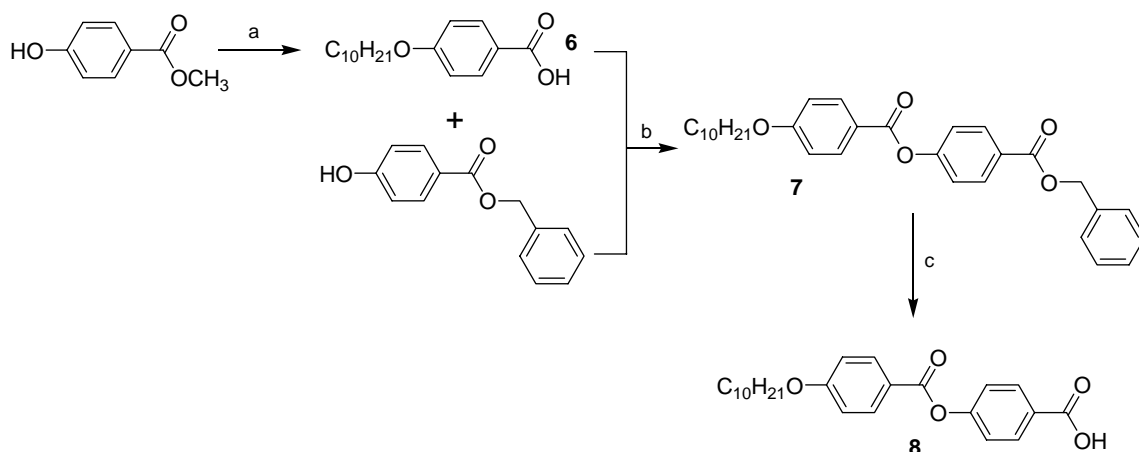
**Figura 13** – Espectro de RMN-<sup>13</sup>C do composto 4.

Como poderá ser visto mais adiante (seção 4.2), a redução da planaridade da unidade central devido ao efeito estérico de hidrogênios aromáticos foi obtida com sucesso.

#### **3.1.1.2 – Ácidos carboxílicos aromáticos (substituintes no centro aromático)**

Dando continuidade a síntese de cristais líquidos em forma de V, foi realizada a síntese do primeiro substituinte, o ácido 4(4-deciloibenzoiloxi)benzóico (**8**) conforme o esquema 3.

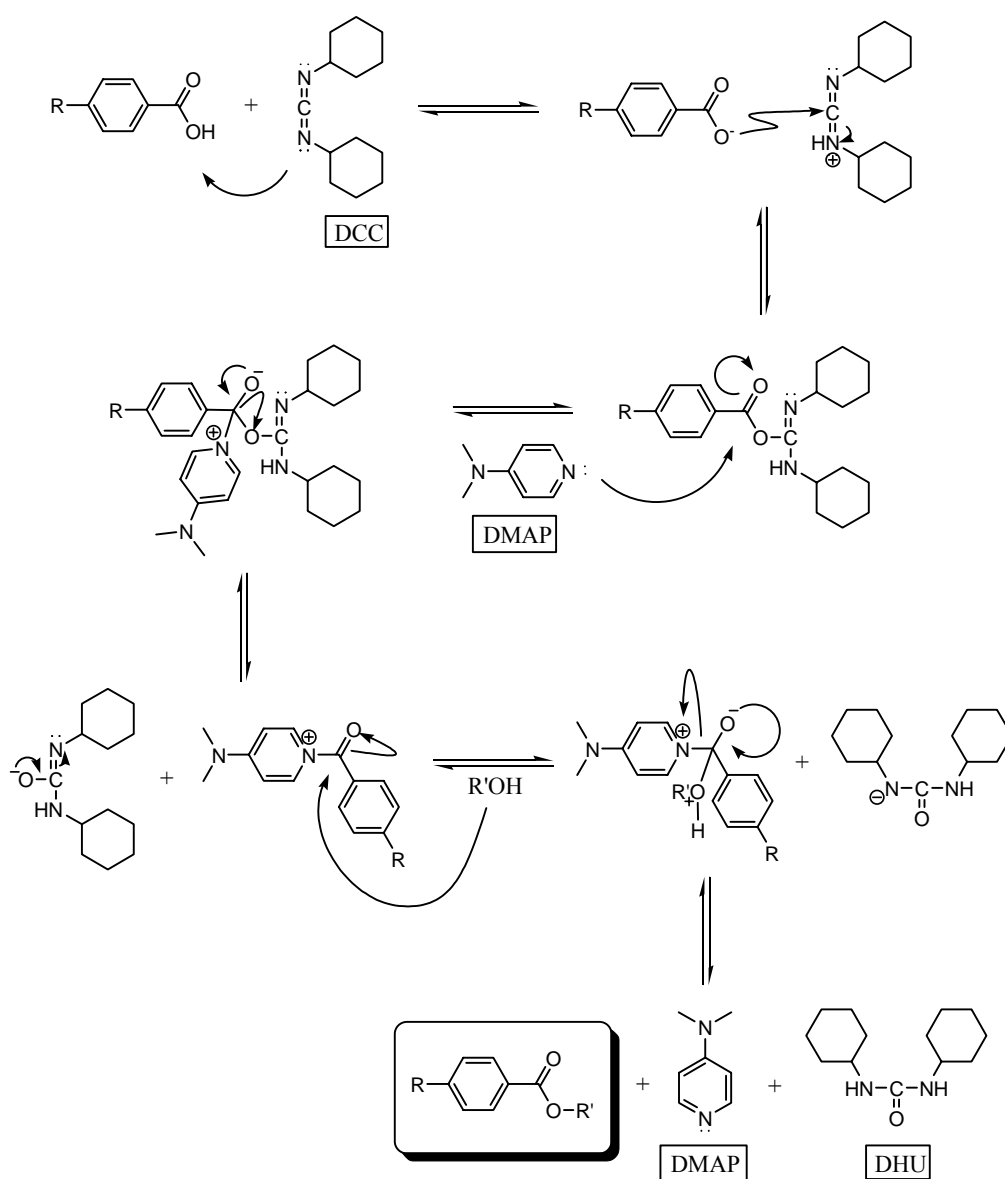
### Esquema 3 – Rota sintética do primeiro substituinte



**Reagentes:** a) (i)  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$ , butanona,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KI; (ii) KOH, MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ; (iii) HCl conc.; b) DCC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (76,4%); c) 1,4-dioxano,  $\text{H}_2$ , catalisador Pd-C 5% (94 %).

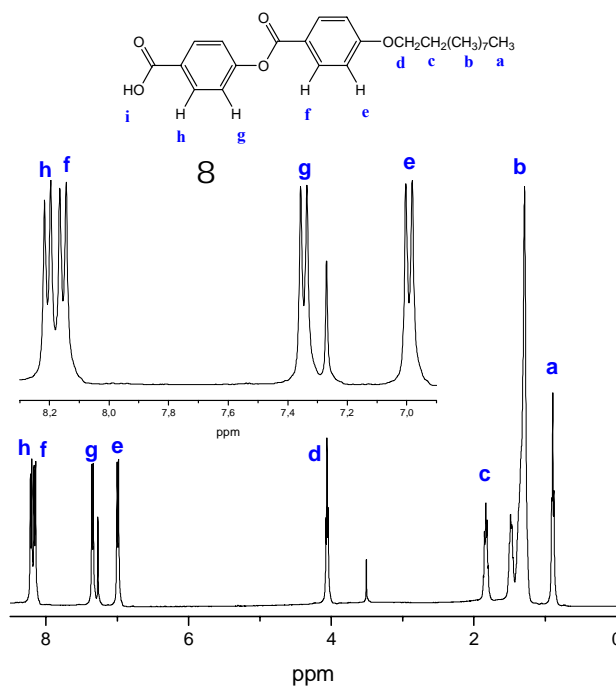
De acordo com o esquema apresentado acima, para obtenção do composto **6** de acordo com procedimento da literatura,<sup>25</sup> inicialmente foi realizada a alquilação do fenol pelo método de síntese de éteres de Williamson, seguida de posterior hidrólise de ésteres promovida por base forte e final acidificação do meio para obtenção do ácido carboxílico desejado. Posteriormente foi realizada a reação de esterificação, seguindo procedimento análogo na literatura,<sup>26</sup> entre quantidades equimolares do ácido **6** com o benzil-4-hidroxibenzoato, utilizando para isso diciclohexil-carbodiimida (DCC), N,N-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalisador e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco como solvente, numa reação em condições bastante brandas. O método de esterificação utilizando DCC e DMAP é bastante utilizado em síntese orgânica, sendo um método bastante eficiente. Como pode ser visto na figura 14, o mecanismo da reação é relativamente simples.<sup>27</sup> O DCC basicamente atua aumentando a eletrofilicidade da carbonila do ácido, de modo que a reatividade do intermediário O-acilisouréia formado é comparável a reatividade do seu

respectivo anidrido. É sugerido na literatura<sup>28</sup> que o DMAP, como um nucleófilo mais forte, que o álcool (na reação considerada um fenol) reage preferencialmente com a O-acilisouréia, formando uma amida bastante reativa, a qual sofre um ataque nucleofílico do álcool, gerando o éster desejado e eliminando o catalisador. O andamento da reação pode ser observado pelo aparecimento da diciclohexil-uréia (DHU), um precipitado fino e pouco solúvel em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , que é produto de conversão do DCC.



**Figura 14** – Mecanismo de esterificação utilizando DCC e DMAP.<sup>28</sup>

O éster **7** foi obtido com rendimento de 76,4 %, já após sua purificação por coluna cromatográfica. A obtenção do produto foi confirmada apenas pelo desaparecimento das bandas de OH de ácido carboxílico e fenol, bem como pelo ponto de fusão obtido (62-65 °C), que é análogo ao encontrado na literatura utilizada como referência para a reação (62-63 °C). Seguindo o esquema 3, a etapa seguinte foi a remoção do grupo protetor benzila do composto **7** através do método de hidrogenação catalítica utilizando catalisador de Pd-C 5% e 1,4-dioxano como solvente. A reação foi rápida e eficiente (94 %), gerando o primeiro substituinte ácido desejado (**8**) junto com tolueno. A obtenção do produto pode ser confirmada tanto pelo RMN-<sup>1</sup>H como de <sup>13</sup>C (Figuras 15 e 29). No espectro de RMN-<sup>1</sup>H, temos uma ótima concordância com o esperado. Observamos os quatro dubletos relativos aos diferentes hidrogênios aromáticos, bem como o tripleto em aproximadamente 4, o qual se refere aos hidrogênios do carbono da cadeia alifática ligado ao oxigênio. O respectivo espectro de RMN-<sup>13</sup>C pode ser visto no procedimento experimental.

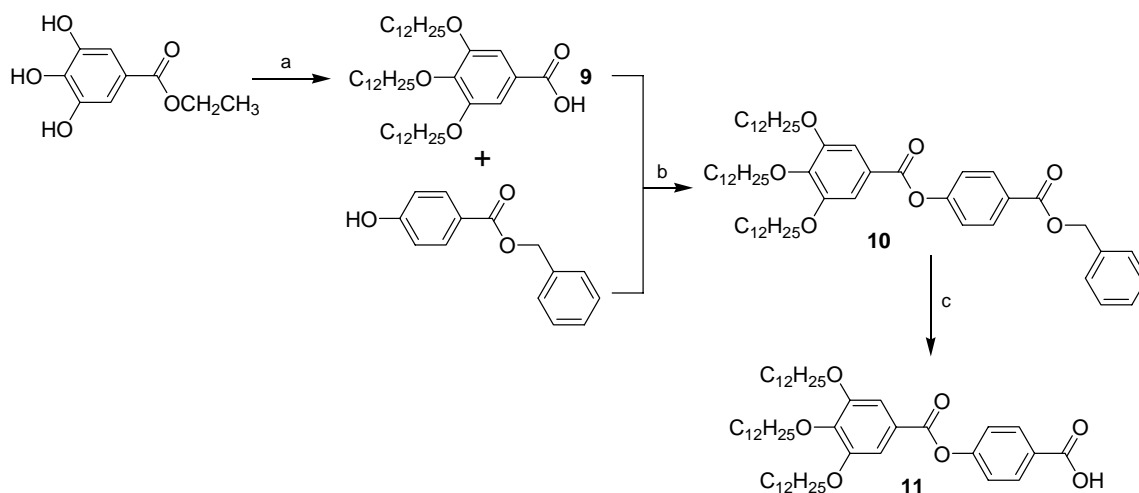


**Figura 15** – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **8**.

É interessante notar que o composto **8**, apesar de ser um intermediário na síntese do cristal líquido alvo, possui propriedades líquido cristalinas, apresentando fusão para a mesofase SmC em 126,9 °C, transição para a mesofase nemática em 206,0 °C e finalmente transição para líquido isotrópico em 218,6 °C. Essas temperaturas de transição estão de acordo com os valores obtidos na literatura (Cr – 120 – SmC – 209 – N – 220,5 °C – I).<sup>26</sup>

O segundo substituinte, o ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (**11**), foi sintetizado de maneira bastante análoga ao primeiro substituinte, conforme demonstrado no esquema 4.

**Esquema 4 – Rota sintética do segundo substituinte**

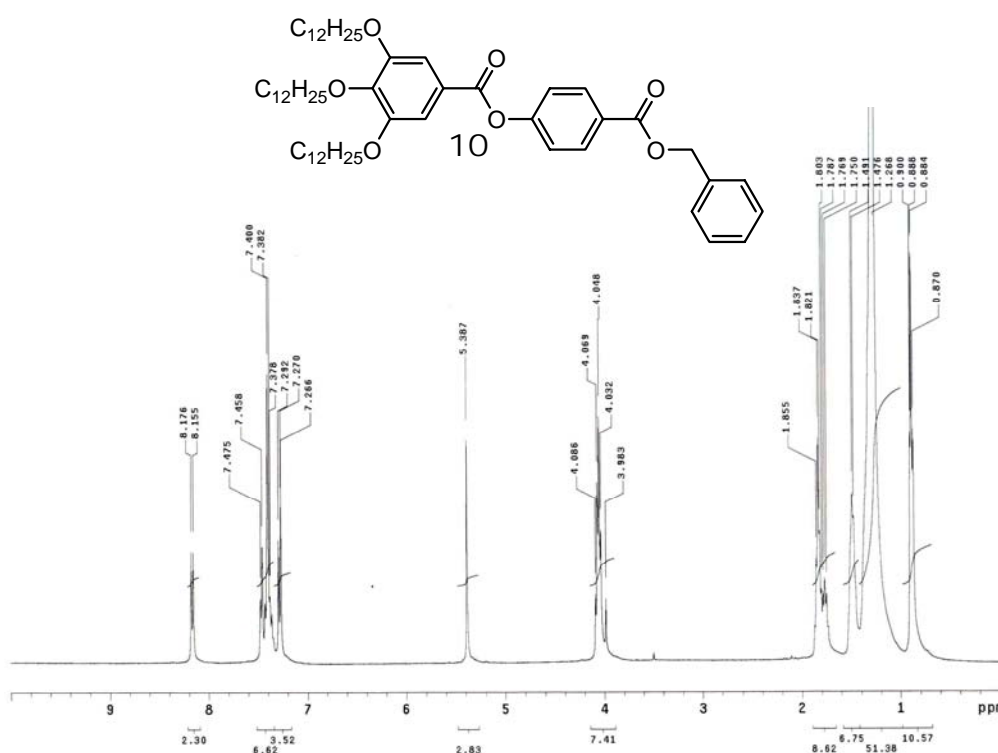


**Reagentes:** a) (i) *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>Br, butanona, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (ii) KOH, EtOH/H<sub>2</sub>O; (iii) HCl conc.; b) DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 %); c) 1,4-dioxano, H<sub>2</sub>, catalisador Pd-C 10% (94 %)

A rota sintética inicia-se pelo éster 3,4,5-tris-hidroxibenzoato de etila, o qual é convertido ao ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico através de uma alquilação inicial e posterior hidrólise do grupo éster, seguindo-se procedimento experimental da literatura.<sup>29</sup>



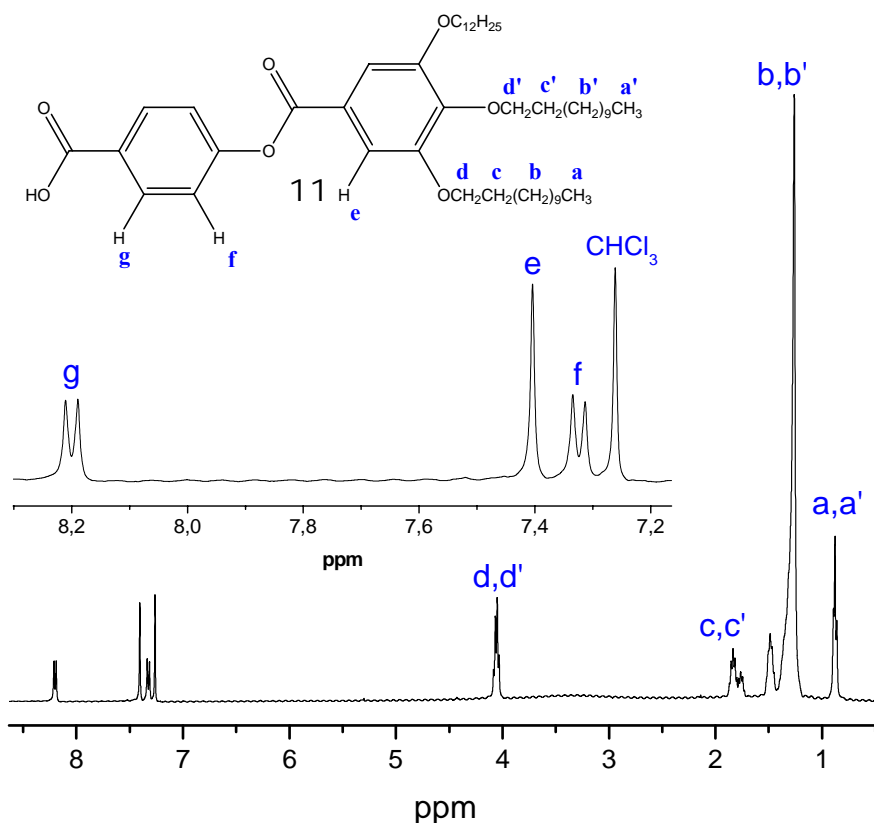
De modo semelhante ao primeiro substituinte (**8**), a etapa seguinte foi a esterificação do ácido **9** com o benzil-4-hidroxibenzoato, seguindo-se procedimento semelhante na literatura,<sup>30</sup> sendo que ao invés da utilização de DPTS (Dipropiltrisulfeto) como catalisador, foi utilizado o DMAP. A reação segue um mecanismo análogo ao demonstrado na figura 14. Após purificação do composto **10** por cromatografia em coluna, obteve-se o mesmo com elevada pureza, num rendimento de 80 %. A confirmação da reação pode ser obtida através da análise do espectro de RMN-<sup>1</sup>H (figura 16).



**Figura 16** – Espectro de RMN-<sup>1</sup>H do composto **10**.

Seguindo a rota sintética apresentada, foi realizada a retirada do grupo protetor benzila do composto **10** através do método de hidrogenação catalítica, utilizando catalisador de Pd-C (10%) e 1,4-dioxano como solvente, como descrito na literatura.<sup>30</sup> A reação se processou de maneira bastante rápida, simples e com elevado rendimento (94 %),

gerando os produtos esperados, o substituinte **11** junto com tolueno. Pelo espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 17), é possível notar a grande pureza do material bem como a completa desbenzilação do material de partida (**10**), devido ao desaparecimento de alguns sinais na região de hidrogênios aromáticos bem como do detrimento do pico em 5,38 ppm, correspondente ao grupo metileno ligado ao anel aromático. É importante ressaltar, que as três cadeias alquílicas não são exatamente iguais, como pode ser observado pelos espectros de RMN- $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A cadeia na posição 4, por estar situada entre as duas demais cadeias (posições 3 e 5), possui uma blindagem levemente diferente destas, a qual por sua vez gera uma pequena variação nos sinais observadas. Já na região entre 7,0 e 8,5 ppm, correspondente aos hidrogênios aromáticos, é possível observar os 3 picos esperados. O espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  pode ser encontrado no procedimento experimental (Figura 30).

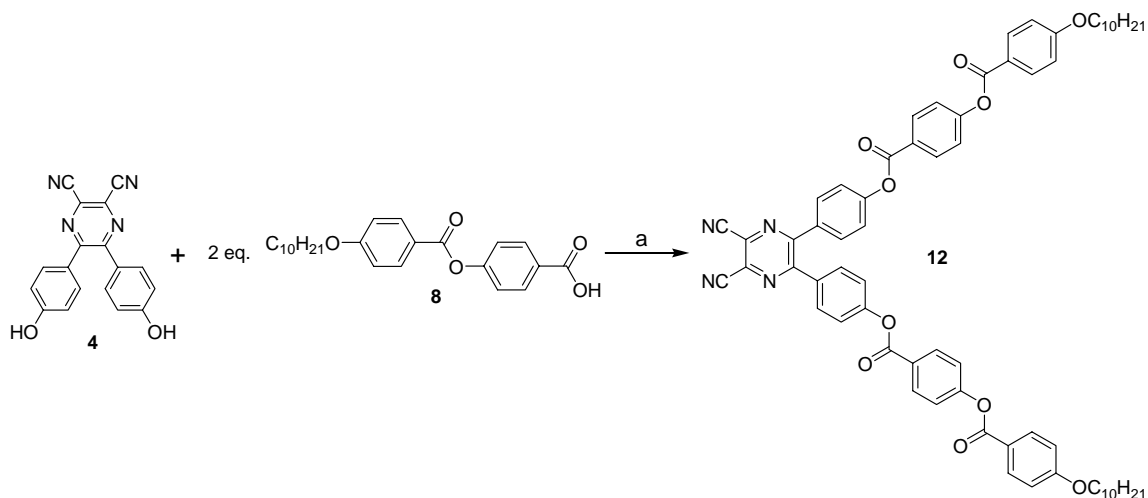


**Figura 17** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  do composto **11**.

### 3.1.1.3 – Moléculas Alvo

Estando a unidade central e os substituintes necessários para obtenção das moléculas alvo sintetizados, purificados e devidamente caracterizados, foi iniciada a reação final para a obtenção dos compostos em forma de V. A primeira das moléculas alvo (**12**) foi sintetizada através de uma reação de esterificação entre um equivalente da unidade central **4** e dois equivalentes do substituinte **8**. Novamente neste caso, devido a alta eficiência e facilidade da reação, a esterificação foi realizada através da rota utilizando DCC e DMAP, como demonstrado no esquema 5.

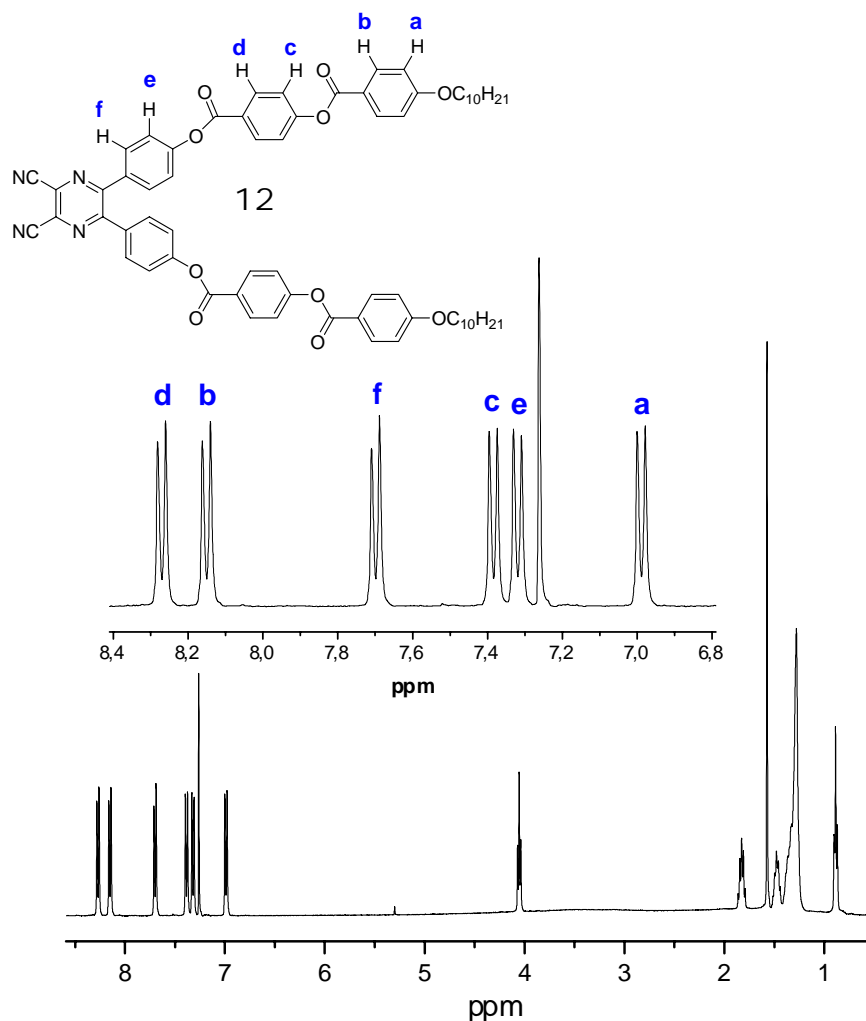
**Esquema 5** – Reação de obtenção do produto final **12**



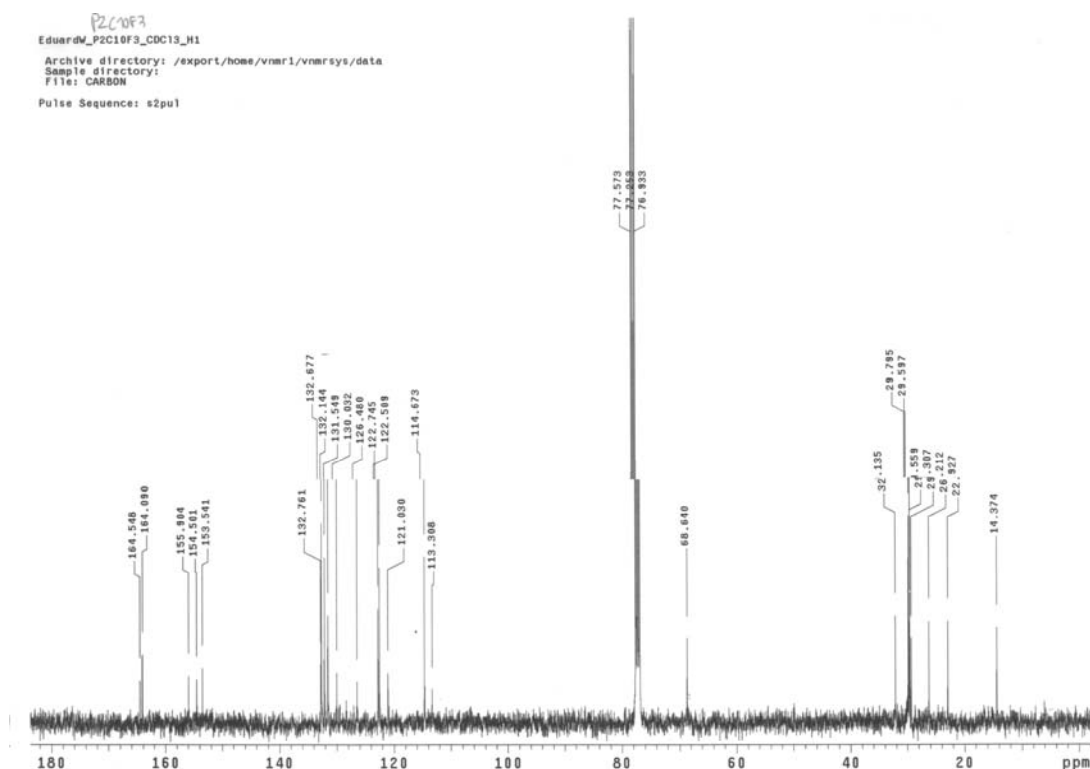
**Reagentes:** a) DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (84,3 %).

Seguindo o resultado de todas as outras reações realizadas utilizando DCC e DMAP, foi obtido o produto final **12** com rendimento bastante satisfatório (84,3 %), já após a sua purificação por cromatografia em coluna (Eluente: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Fase Estacionária: sílica-gel 60-200 mesh). Como pode ser observado pelos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (Figuras 18

e 19), o produto foi obtido com altíssima pureza, livre de qualquer outra impureza, inclusive do produto monoesterificado, o qual foi encontrado apenas em pequena quantidade por cromatografia em camada delgada.



**Figura 18** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  da molécula alvo 12.



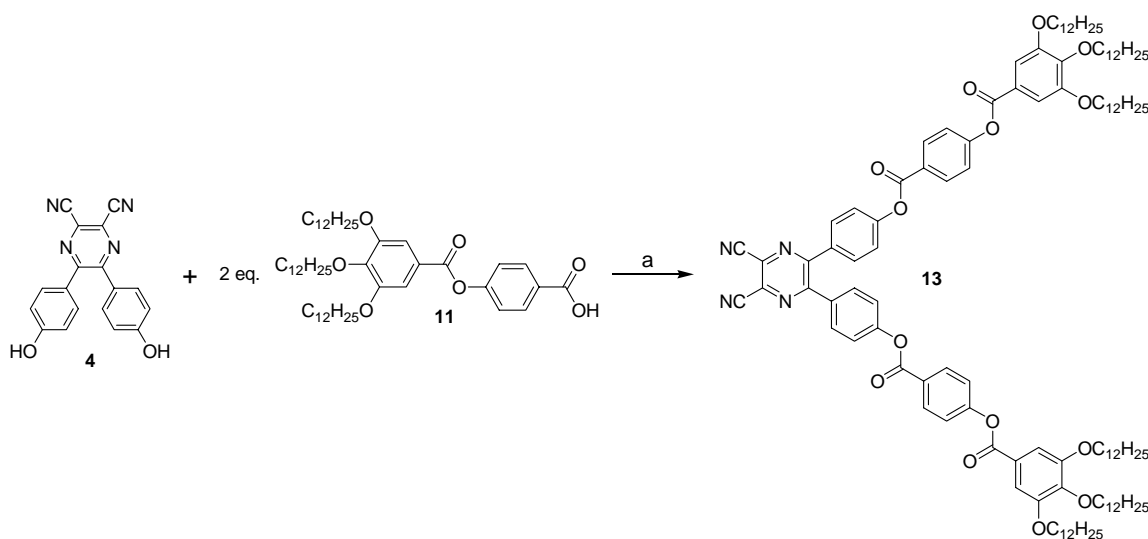
**Figura 19** – Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  da molécula alvo **12**.

Devido a grande quantidade de diferentes tipos de hidrogênios e carbonos, o processo de atribuição de sinais não é trivial e pode gerar uma certa discordância. No entanto, através de um estudo minucioso dos valores esperados (deslocamentos e acoplamentos) para cada tipo de H além de comparações com os espectros dos intermediários, é possível inferir com grande certeza a correlação entre sinais e os respectivos hidrogênios. Já o sinal em torno de 4,0 ppm, é atribuída aos hidrogênios do carbono ligado ao oxigênio da cadeia alquílica. No espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  também existe uma dificuldade em atribuir todos os sinais existentes. O que é facilmente observável é a existência de duas regiões bastante distintas. Na primeira região, entre 110 – 170 ppm, encontramos os carbonos insaturados. No espectro podemos notar 16 picos nesta primeira região, sendo que na molécula existem 17 diferentes carbonos. É bastante provável que

existam dois carbonos tão semelhantes de modo que seus picos tenham de sobreposto. Na segunda região do espectro, entre 10 – 70 ppm, encontramos os carbonos da cadeia alquílica. Novamente neste caso vemos apenas 9 picos, sendo a cadeia alquílica de 10 carbonos, assim, é possível que tenha havido novamente a sobreposição de dois picos. Com essas informações, é bastante claro concluir que a reação ocorreu da maneira desejada, gerando a molécula final **12** com elevada pureza.

O outro produto final foi sintetizado de maneira análoga ao primeiro, assim como demonstrado no esquema 6. A reação de esterificação se processou entre um equivalente da unidade central **4** junto com dois equivalentes do substituinte **11**, sendo que mais uma vez foi utilizado o método de esterificação auxiliado por DCC e DMAP.

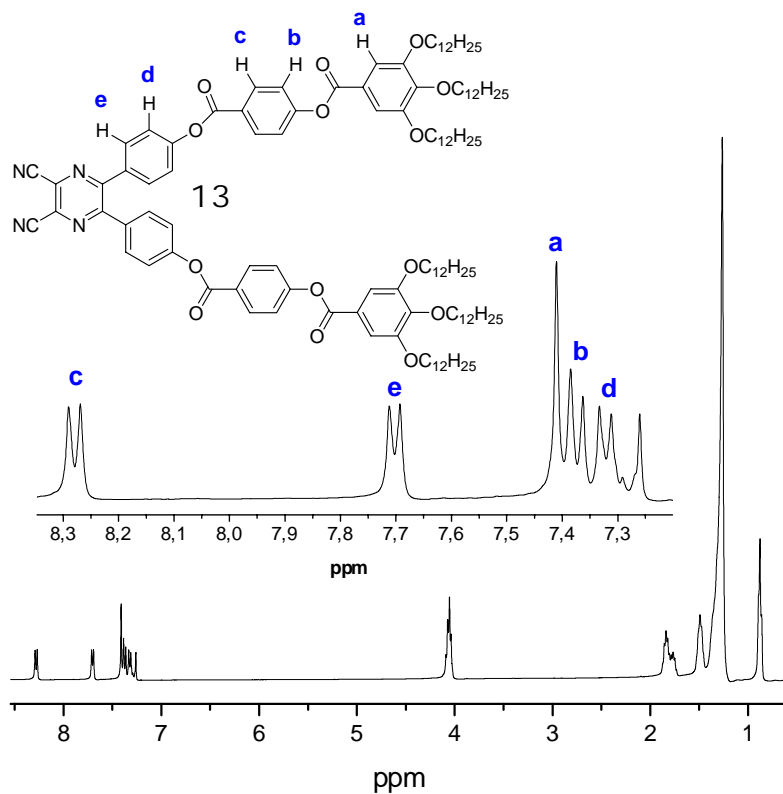
**Esquema 6 – Reação de obtenção do produto final 13**



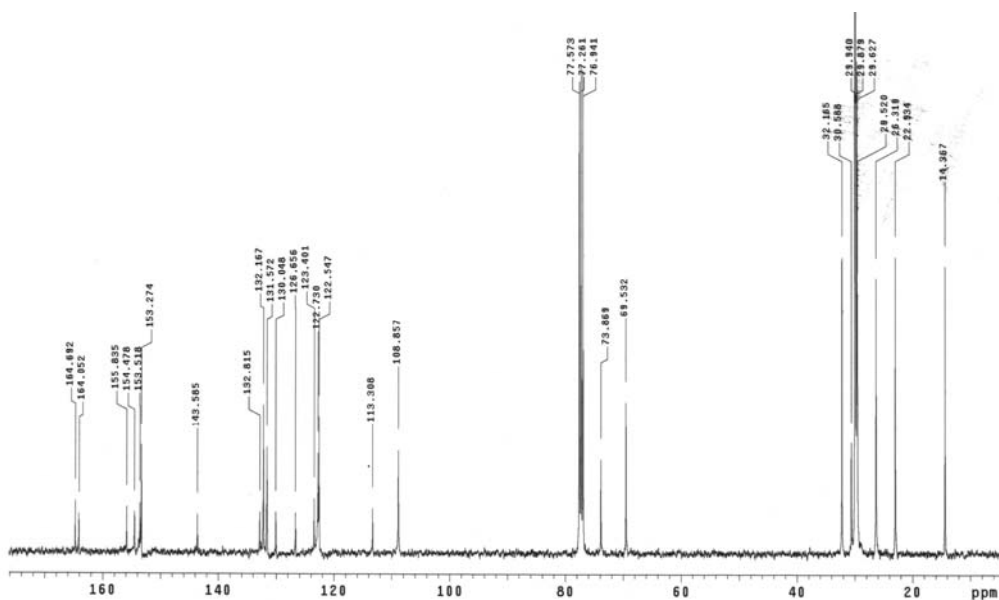
**Reagentes:** a) DCC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70,0 %).

Seguindo os passos da molécula alvo **12**, a purificação do composto **13** foi realizada por cromatografia em coluna (Eluente:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Fase Estacionária: sílica-gel 60-200 mesh),

sendo obtido o mesmo com um rendimento de 70,0 %. Sua caracterização estrutural foi realizada por RMN- $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Figuras 20 e 21).



**Figura 20** – Espectro de RMN- $^1\text{H}$  da molécula alvo 13.



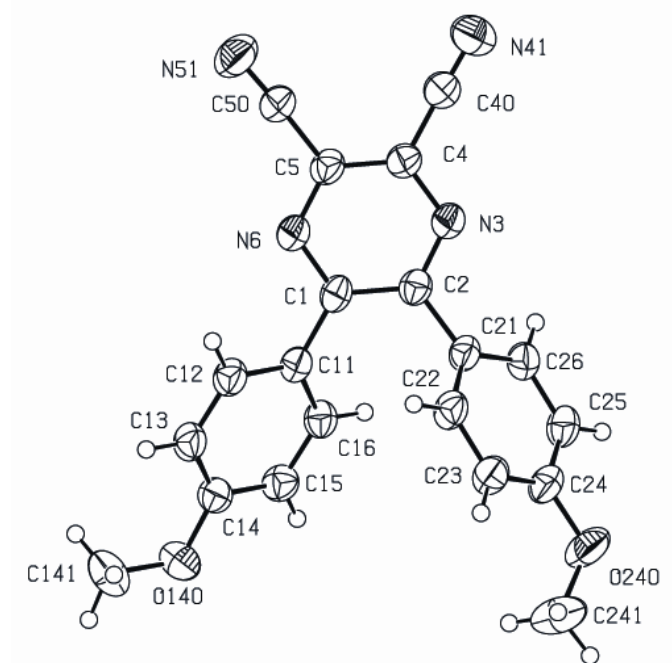
**Figura 21** – Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  da molécula alvo 13.

Como já comentado, o processo de atribuição de sinais em ambos os espectros não é trivial, porém como realizado anteriormente, através da comparação dos picos com os picos dos espectros dos intermediários é possível correlacionar os sinais dos respectivos hidrogênios com grande acuracidade. Do mesmo modo que o seu respectivo substituinte ácido (**11**), os hidrogênios das cadeias alifáticas não são completamente iguais, gerando uma pequena diferenciação nos respectivos sinais. Deste modo, podemos notar que o sinal em aproximadamente 4 não é um tripleto, mas sim um multiplete, derivado da sobreposição dos tripletos das cadeias alquílicas das posições em 3 e 5 com o tripleto da cadeia alquílica na posição 4 do anel aromático. Do mesmo modo, o espectro de carbono pode ser separado em duas regiões distintas. Na região dos carbonos insaturados podemos encontrar 17 picos, exatamente o número de carbonos insaturados diferentes existentes no respectivo composto. Já na outra região, a dos carbonos referentes a cadeia alquílica, não é possível encontrar as 24 picos esperadas por motivo provável de sobreposição e aglutinação das mesmas. O importante é notar a presença de dois picos, aproximadamente em 69 e 74 ppm, as quais são atribuídas aos dois tipos de carbonos ligados ao oxigênio, sendo que um deles é da cadeia alquílica interna (posição 4) e o outro das cadeias externas (posições 3 e 5). Deste modo, é confirmada a obtenção da molécula alvo **13**.



### 3.2 – Análise de difração de Raio-X

Foram realizadas várias tentativas para obtenção de um monocristal da unidade central 5,6-bis(4-hidroxifenil)-2,3-dicianopirazina (**4**), porém sem sucesso. Durante o processo de purificação do intermediário 5,6-bis(4-metoxifenil)-2,3-dicianopirazina (**5**) por recristalização, percebeu-se a facilidade de formação de cristais de tamanho razoável. Deste modo, não houve grande dificuldade na obtenção de um monocristal do composto **5** a partir da sua lenta recristalização em metanol. O monocristal obtido foi posteriormente analisado por difração de raio-X, confirmando sua estrutura não planar, conforme pode ser observado na figura 22. Os dados cristalográficos referentes a análise de difração de raio-X estão apresentados na tabela 1.



**Figura 22** – Estrutura molecular do composto **5** obtida por difração de raio-X de um monocristal.

Como pode ser claramente observado, os dois grupos 4-metoxifenil em posições *orto* no anel da pirazina estão torcidos entre si, de modo que nenhum deles está coplanar ao anel da pirazina, formando ângulos de 40,39(6)° e 48,36(5)°. Esta ausência da planaridade é, como planejado, devido ao efeito estéreo dos hidrogênios aromáticos ligados aos carbonos C16 e C22 (figura 22). Um fato interessante é que apesar desta torção, ainda pode ser percebida certa conjugação dos elétrons  $\pi$ , visto que as ligações entre os carbonos C1-C11 e C2-C21 são da ordem de 1,475(3) Å e 1,480(3) Å respectivamente, as quais são sensivelmente menores que uma ligação simples carbono-carbono (1,53 Å) e maiores que numa ligação dupla (1,34 Å).<sup>22</sup>

**Tabela 1** – Dados cristalográficos e de refinamento da análise de difração de raio-X.

Fórmula Empírica	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Peso Molecular	342,25	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Espaço de grupo	P 21/n	
Dimensões da célula unitária	a = 9.4978(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.3837(10) Å	$\beta = 93.722(10)^\circ$
	c = 24.664(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1726.0(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	1.317 mg/m <sup>3</sup>	
Coeficiente de Absorção	0.089 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	712	
Tamanho do Cristal	0.36 x 0.36 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Variação Teta para coleção de dados	1.65 até 25.07°	
Índice de variação	-11 ≤ h ≤ 11, -8 ≤ k ≤ 0, -29 ≤ l ≤ 0	

Reflexões coletadas	3130
Reflexões independentes	3056 [R(int) = 0.0147]
Integralidade para Teta = 25,07°	99,6 %
Correção para absorção	Nenhuma
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Dados / Restrição / Rarâmetros	3056 / 0 / 237
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.032
Índice final R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1012
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0925, wR2 = 0.1207
Maior pico de difração e buraco	0.154 and -0.199 e.Å <sup>-3</sup>

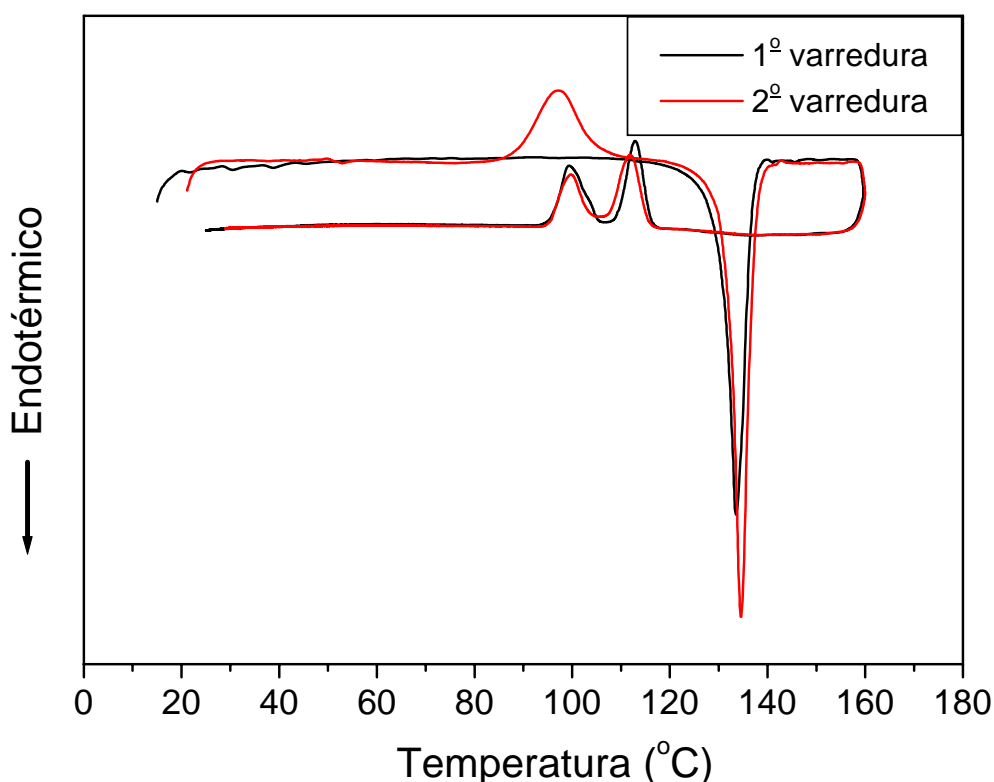
Na tabela 2 estão apresentados alguns comprimentos e ângulos de ligação determinados através da resolução cristalográfica por difração de raio-X. A denominação dos átomos abaixo apresentados é realizada de acordo com a figura 22.

**Tabela 2** – Alguns comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados.

N(51)-C(50)	1,142(3)	N(41)-C(40)	1,137(3)
C(50)-C(5)	1,448(3)	C(40)-C(4)	1,449(3)
C(5)-N(6)	1,341(3)	C(4)-N(3)	1,345(3)
N(6)-C(1)	1,341(2)	N(3)-C(2)	1,335(3)
C(1)-C(2)	1,434(3)	C(4)-C(5)	1,386(3)
N(51)-C(50)-C(5)	176,2(3)	N(41)-C(40)-C(4)	178,3(3)
C(50)-C(5)-N(6)	114,75(19)	C(40)-C(4)-N(3)	115,59(19)
C(5)-N(6)-C(1)	117,99(18)	C(4)-N(3)-C(2)	117,66(18)
N(6)-C(1)-C(11)	116,11(18)	N(3)-C(2)-C(21)	117,32(18)
C(50)-C(5)-C(4)	123,6(2)	C(40)-C(4)-C(5)	122,8(2)
N(6)-C(1)-C(2)	120,1(2)	N(3)-C(2)-C(1)	120,76(19)

### 3.3 – Propriedades Térmicas

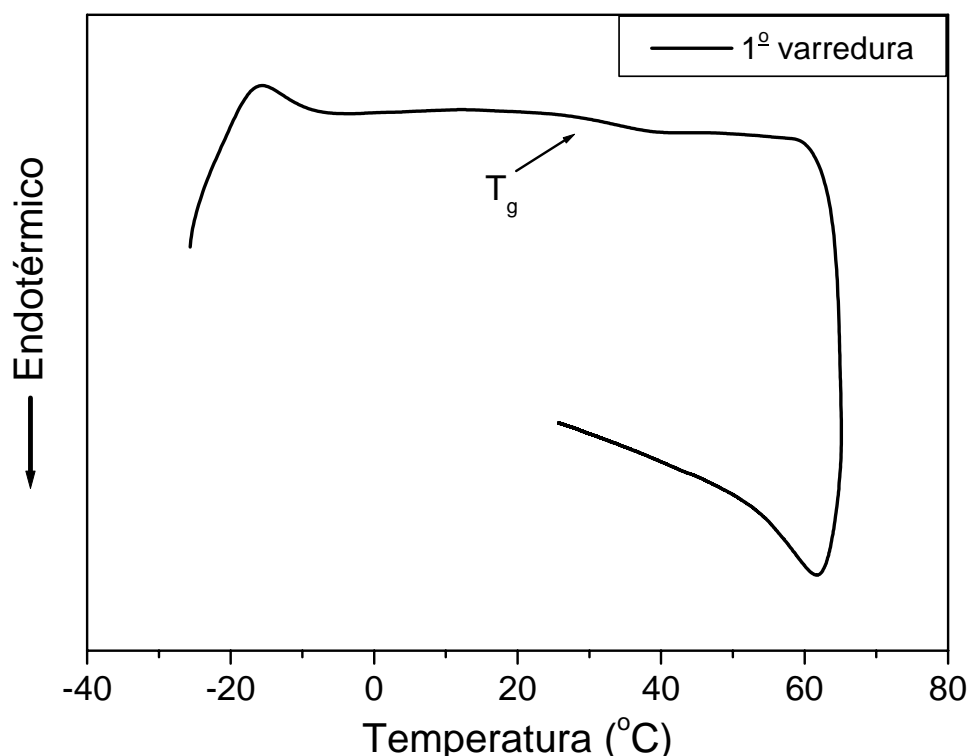
As propriedades térmicas das moléculas finais **12** e **13** foram investigadas através de microscopia ótica, análise termogravimétrica (TGA) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Como pode ser observado pela figura 23, o composto **12** não apresentou transições líquido-cristalinas. Durante o primeiro aquecimento, foi possível observar apenas sua fusão para um líquido isotrópico em 135 °C. Durante o resfriamento ocorreu um fato interessante. Apenas parte do composto sofreu cristalização em 112 °C, seguido de uma transição cristal-cristal em 100 °C. Já durante o segundo aquecimento, houve inicialmente a cristalização do material (91 °C) seguida pela sua fusão. No resfriamento o comportamento foi idêntico a primeira varredura.



**Figura 23** – DSC do composto **12** com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A linha em preto representa o primeiro aquecimento enquanto que a em vermelho o segundo aquecimento.

Por TGA foi determinado que a temperatura de decomposição térmica do material é de 425 °C, o que representa uma ótima estabilidade térmica do material, assim como desejado durante o planejamento.

Diferentemente do composto **12**, o composto **13** não se apresenta inicialmente no estado sólido, mas sim na forma de uma cera que não apresenta temperatura de fusão, como pode ser observado na figura 24. Infelizmente também este material não apresentou propriedades líquido-cristalinas. No DSC, apesar da varredura iniciar em uma temperatura abaixo de – 20 °C não houve cristalização do material, permanecendo na forma amorfa. Durante o aquecimento foi observada apenas transição vítrea em 32 °C. A transição vítrea é um tipo transição existente em todos os polímeros sintéticos. Consiste de uma mudança de um estado de baixa mobilidade (estado vítreo) para um de alta mobilidade de suas cadeias.<sup>31</sup> Apesar do composto **13** não ser um polímero, possui longas cadeias alquílicas que promovem uma interação intermolecular semelhante. Já durante o resfriamento não houve nenhuma transição. Pela análise termogravimétrica foi determinada a temperatura de decomposição do material, a qual é de 434 °C.



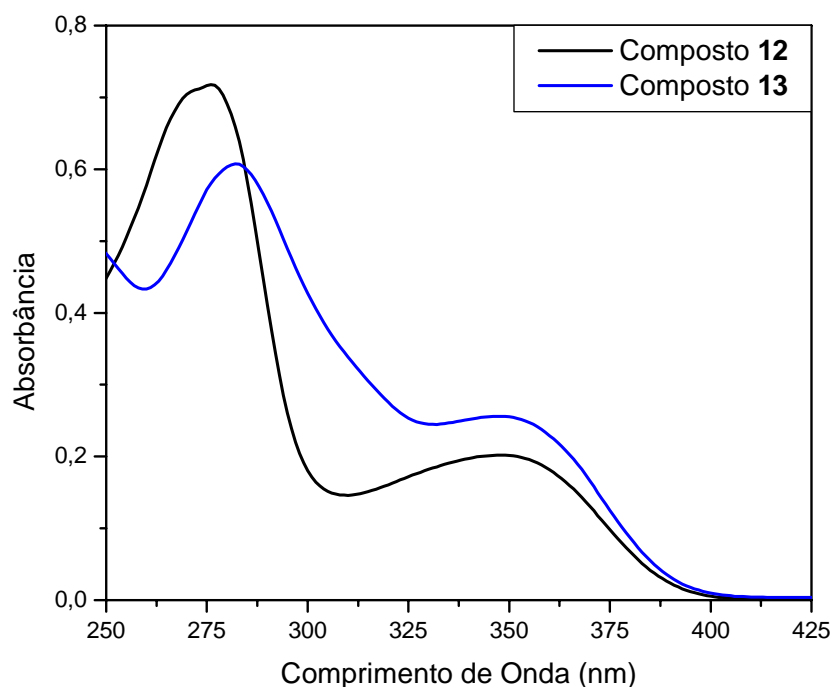
**Figura 24** – DSC do composto **13** utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.

Portanto, ambos os compostos apresentaram uma ótima estabilidade térmica, e como já esperado, o aumento da cadeia promove um abaixamento das temperaturas de transição, além de manter o material amorfo. Este fato pode ser explicado pela maior dificuldade de se obter uma estrutura cristalina. A própria dificuldade de cristalização dos materiais pode ser devido a não-planaridade na parte aromática da molécula, dificultando o empacotamento cristalino.

### 3.3 – Propriedades Ópticas

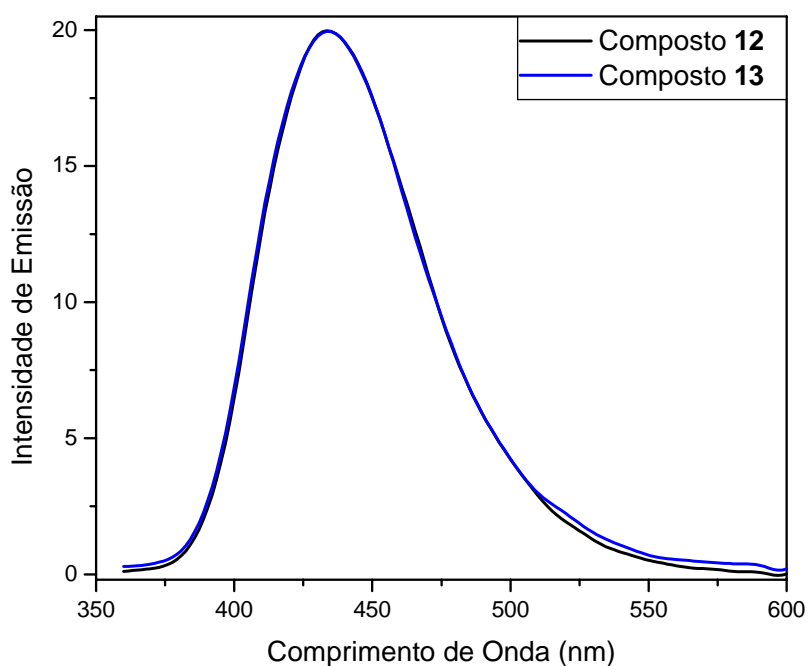
As propriedades óticas dos compostos finais **12** e **13** foram estudadas através de espectrometria de absorção no ultravioleta e visível (UV-vis) e por espectrometria de fluorescência, além da determinação dos respectivos rendimentos quânticos.

Como é possível observar no espectro de absorção no UV-vis (Figura 25), na faixa de comprimentos de onda situado entre 250 nm e 425 nm, o composto **12** apresenta duas bandas bem distintas, sendo uma na região de 347 nm e outra, cuja absorção possui valor máximo, em aproximadamente 276 nm. De maneira análoga, o composto **13** também possui 2 bandas de absorção, sendo uma na região de 347 nm e outra em 282 nm. Vale ressaltar que os espectros foram realizados utilizando  $\text{CHCl}_3$  como solvente e que as concentrações não são exatas, estando na ordem de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 25** - Espectro de absorção no UV-vis dos compostos finais **12** e **13** em solução de  $\text{CHCl}_3$ .

Para a obtenção do espectro de fluorescência, foram utilizadas as mesmas solução usadas para as medidas de absorção no UV-vis. Durante a medida de fluorescência tanto do composto **12** quanto do **13**, foi utilizada radiação incidente de comprimento de onda de 347 nm. Os espectros obtidos podem ser observados na figura 26. É possível notar uma semelhança muito grande na fluorescência dos dois compostos, sendo que o máximo de emissão de encontra em 438 nm. A partir dos dados obtidos em ambos os espectros, foi determinado que o deslocamento de Stokes para os compostos **12** e **13** é de 91 nm respectivamente.

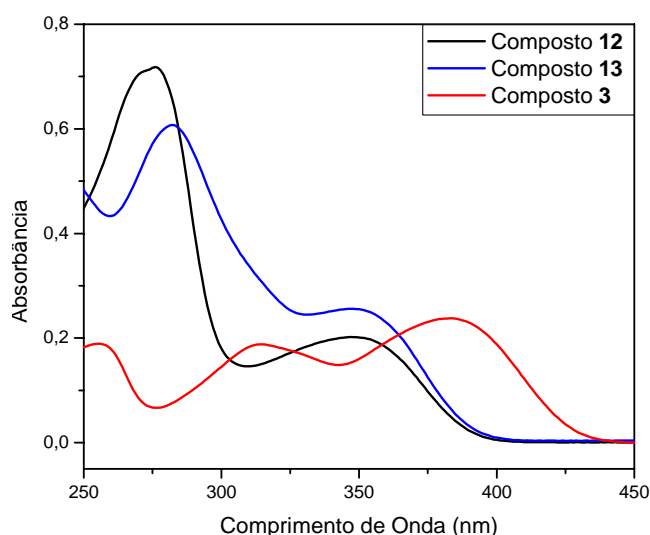


**Figura 26** – Espectro de fluorescência dos compostos finais **12** e **13** em solução de  $\text{CHCl}_3$ .

Como já citado anteriormente, com o intuito de se obter a eficiência na emissão dos produtos finais, foi determinado o rendimento quântico dos respectivos compostos. É importante salientar que para isso não é necessário conhecer a concentração dos compostos

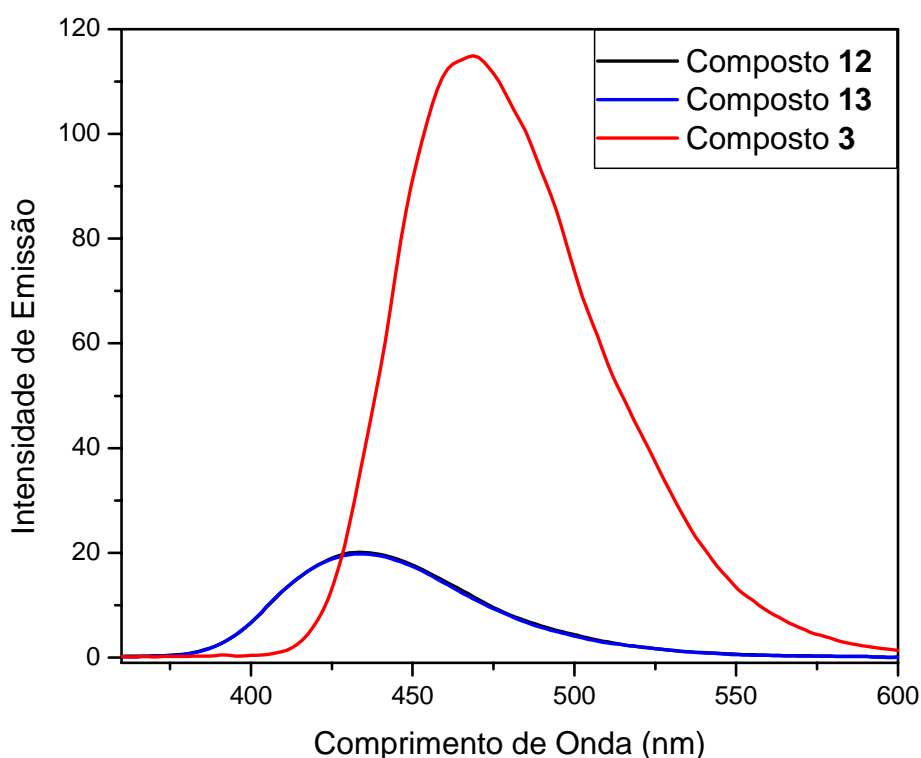


na solução estudada. Inicialmente, foram obtidos os espectros de absorção e emissão dos compostos **12** e **13**. Em seguida, foi escolhido um padrão que possui uma banda de absorção e outra de emissão nas mesmas regiões que os compostos estudados. Por motivos de realização das medidas em dias diferentes, o cálculo de rendimento quântico dos compostos **12** e **13** foi realizada em relação a um padrão secundário (composto **3**), o qual teve por sua vez o rendimento quântico previamente determinado e obtido em relação a um padrão primário, o bissulfato de quinina em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N. Os espectros são “ajustados” através de diluições nas soluções, se necessário, até que os espectros dos compostos estudados e do padrão possuam um determinado comprimento de onda cuja absorção seja aproximadamente a mesma, e que esta esteja abaixo de 0,5, porém não muito menor a ponto de haver erros gerados por ruídos. Este cuidado deve ser tomado para garantir que não ocorra a auto-absorção da radiação emitida durante as medidas de fluorescência. Pode ser observado na figura 27 que a absorção dos compostos **12**, **13** e o padrão secundário (composto **3**) em 350nm é aproximadamente a mesma.



**Figura 27** – Espectro de absorção no UV-vis com as soluções “ajustadas” de modo a possuírem aproximadamente a mesma absorção em 350 nm.

Em seguida, são realizadas medidas da fluorescência dos materiais utilizando exatamente as mesmas soluções usadas para o espectro de absorção. O comprimento de onda da radiação incidente utilizada foi aquela cuja absorção dos materiais é semelhante (350 nm). Assim é realizada uma comparação entre a intensidade da fluorescência dos compostos enquanto estes absorvem aproximadamente a mesma quantidade de fótons. O espectro obtido pode ser observado na figura 28.



**Figura 28** – Espectro de fluorescência obtido a partir das mesmas soluções utilizadas no espectro de absorção da figura 27.

Agora já possuímos todos os dados necessários para calcular o rendimento quântico dos materiais comparativamente a um padrão, cujo rendimento quântico é conhecido. Como já citado, no caso da fotoluminescência, o rendimento quântico é obtido através da razão entre o número de fótons absorvidos e emitidos. Como a absorção dos compostos é praticamente a mesma, eles terão aproximadamente o mesmo número de fótons absorvidos.

Deste modo podemos utilizar a equação 1,<sup>32</sup> onde  $\Phi$  é o valor do rendimento quântico,  $\eta$  é o índice de refração do solvente utilizado ( $\eta_{\text{clorofórmio}} = 1,4467$ ) e B o coeficiente de correlação. Como o solvente utilizado para o padrão e a amostra são os mesmos, o coeficiente de correlação é igual ao rendimento quântico do padrão secundário.

$$\phi_{\text{amostra}} = \left[ \frac{\text{área}_{(\text{amostra})}}{\text{área}_{(\text{padrão})}} \right] \times \left[ \frac{\text{Abs}_{(\text{padrão})}}{\text{Abs}_{(\text{amostra})}} \right] \times B \quad (\text{Equação 1})$$

$$B = \phi_{\text{padrão}} \times \left[ \frac{\eta_{\text{solvente}(\text{padrão})}}{\eta_{\text{solvente}(\text{amostra})}} \right]^2$$

Os dados de altura da banda de absorção em 350 nm, área da banda de fluorescência e o resultado do cálculo de rendimento quântico estão apresentadas abaixo, na tabela 3. Vale lembrar que o rendimento quântico do padrão secundário (composto **3**) foi determinado do mesmo modo que o apresentado aqui, porém relativamente ao padrão bissulfato de quinina em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N ( $\Phi = 0,546$ ). Os compostos estudados possuem aproximadamente o mesmo rendimento quântico, porém o composto **12** possui um valor ligeiramente mais alto, pois apesar de emitirem na mesma intensidade, o mesmo estava absorvendo um pouco menos que o composto **13**.

**Tabela 3** – Dados e resultados do cálculo de rendimento quântico dos compostos finais.

Composto	Abs (350 nm)	Área Fluorescência	$\Phi$
<b>3</b> (padrão secundário)	0,1600	9059,528	0,101
<b>12</b>	0,2020	1670,542	0,015
<b>13</b>	0,2550	1692,912	0,012

## **4 – CONCLUSÕES**

As duas moléculas alvo **12** e **13** foram sintetizadas e devidamente caracterizadas. Suas propriedades térmicas foram investigadas, revelando a não existência de propriedades líquido-cristalinas. Apesar disso, elas apresentaram elevadas estabilidades térmicas (em torno de 430 °C), transições vítreas e estados super-resfriados. Formam filmes amorfos que levam dias para cristalizar. Como esperado, o aumento do número de cadeias alquílicas abaixou consideravelmente o ponto de fusão e facilidade de cristalização do material.

As propriedades ópticas investigadas revelaram um baixo rendimento quântico em solução de CHCl<sub>3</sub> (0,015 para o composto **12** e 0,012 para o **13**).

## **5 - Procedimento Experimental**

Os espectros de RMN-<sup>1</sup>H foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400-MHz, enquanto os espectros de RMN-<sup>13</sup>C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 100-MHz. Os deslocamentos químicos são apresentados em partes por milhão (ppm) e são relativos ao tetrametilsilano (TMS). Os espectros de IV foram realizados em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 283 utilizando pastilhas de KBr.

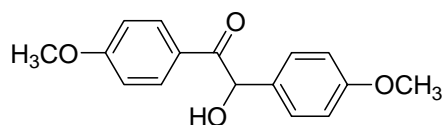
Os pontos de fusão, transições de mesofases e texturas mesomórfica foram analisadas em microscópio de luz polarizada Leitz Wetzlar Ortholuz acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-82. Medidas de DSC foram realizadas em um aparelho da marca Shimadzu equipado com um módulo DSC-50.

A absorbância dos compostos foi medida em um espectrômetro de absorção UV-Vis HP 8453, enquanto a sua fluorescência foi mensurada em espectrômetro Hitachi-F-4500.

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses foram adquiridos das marcas Merck, Aldrich, Acros, Vetec e Nuclear, sendo usados como recebidos, exceto nos casos indicados nos procedimentos. Piridina foi seca por micro-destilação sobre KOH. Diclorometano foi seco por destilação sobre hidreto de cálcio. Acompanhamento das reações foi realizado utilizando-se cromatografia de camada delgada (TLC) e, placas de alumínio Merck 60F-254 com 0,2 mm de sílica-gel. Purificações por coluna cromatográfica foram feitas com sílica-gel 60 Acros 60 – 200 mesh.

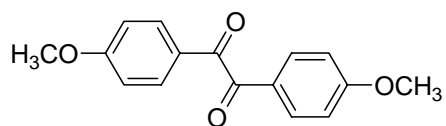
## **5.1 - Sínteses**

### **2-hidroxi-1,2-bis(4-metoxifenil)etanona (Anisoína) (1)**



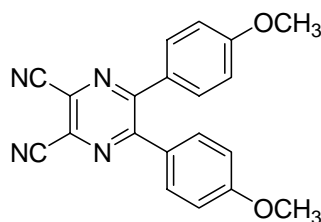
Síntese realizada segundo artigo descrito na literatura.<sup>19</sup> Em um balão de 250 mL equipado com condensador foi colocado 50 mL de 4-metoxibenzaldeído (411,76 mmol), 1,12 g de KCN (17,23 mmol), 75 mL de etanol e 45 mL de água destilada. A mistura foi mantida em refluxo por 5 horas sendo ao final resfriada em banho de gelo e então transferida para um funil de separação. A solução foi lavada 3X com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sendo a fase orgânica separada e o solvente evaporado em rota-evaporador. A “pasta” resultante foi filtrada em funil de Büchner e o sólido lavado com água fria e um pouco de hexano. O sólido obtido foi recristalizado em hexano quente resultando em um sólido amarelo pálido. O rendimento obtido foi de 21,12 g (37,7 %). P.f. 107-110 °C. IV (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 3466 (O-H), 2939, 2922, 2834, 1668 (C=O), 1607, 1598, 1572, 1516, 1454, 1387, 1336, 1181, 1117, 1078. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 3,75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4,58 (d,  $J$  = 6,0 Hz, 1H, O-H), 5,85 (d,  $J$  = 6,0 Hz, HOC-H, 1H), 6,85 (d,  $J$  = 8,4 Hz, Ar-H, 2H), 6,87 (d,  $J$  = 8,4 Hz, Ar-H, 2H), 7,25 (d,  $J$  = 8,4 Hz, Ar-H, 2H), 7,90 (d,  $J$  = 8,4 Hz, Ar-H, 2H).

### **1,2-bis(4-metoxifenil)etano-1,2-diona (Anisil) (2)**



Síntese realizada segundo artigo descrito na literatura.<sup>21</sup> Em um balão de 250 mL foram inseridos 11,0 g (40,44 mmol) de anisoína (**1**), 45 g (180,36 mmol) de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 20 mL de água destilada e 62 mL de piridina. A mistura foi mantida em forte agitação e em banho de água (≈ 70 °C) por 4 horas. Após este período, a mistura foi resfriada em banho de gelo e o precipitado formado filtrado em funil de Büchner e lavado com muita água. O soluto amarelado foi obtido num rendimento de 10,29 g (93,9 %). P.f. 132-132,7 °C (P.f. lit. 131,132 °C). IV (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 2953, 2846, 1655 (C=O), 1598, 1567, 1505, 1419, 1315, 1262, 1222, 1158, 1013. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 3,88 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 6,97 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,94 (d,  $J$  = 8,4 Hz, Ar-H, 4H).

#### 5,6-bis(4-metoxifenil)-2,3-dicianopirazina (**3**)

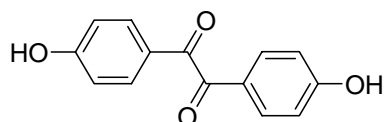


Em um balão de 250 mL equipado com condensador, foi adicionado 3,00 g (11,11 mmol) do anisil (**2**), 1,44 g (13,32 mmol) de 2,3-diaminomaleonitrila, 120 mL de metanol e quantidade catalítica de ácido p-toluenossulfônico. A mistura foi mantida em refluxo (≈ 80 °C) por 12 horas. Ao final, evaporou-se todo o solvente em rota-evaporador. A purificação foi realizada por recristalização em acetonitrila. O produto sólido foi obtido com rendimento de 3,32 g (87,3 %). P.f. 190,2-190,6 °C. IV (pastilha de KBr)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 2967, 2838, 2233 (C≡N), 1603, 1504, 1376, 1260, 1175, 1024, 840. RMN-<sup>1</sup>H (acetona d-6)  $\delta$  ppm: 3,85 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O), 6,87 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,54 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 4H, Ar-H).

RMN-<sup>13</sup>C (acetona d-6)  $\delta$  ppm: 55,7; 113,7; 114,5; 127,9; 128,9; 131,7; 154,5; 162,2.

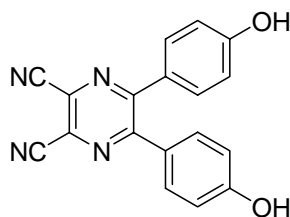
Análise Elemental para C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: Calculado: C, 70,17; H, 4,12; N, 16,37. Encontrado: C, 69,89; H, 4,15; N, 16,18 %.

#### 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano-1,2-diona (5)



Em um balão de 250 mL equipado com condensador foram colocados 4,01 g (14,86 mmol) do anisil (2) junto com 40 mL de ácido acético. Em seguida, foi adicionado 40 mL de solução HBr/H<sub>2</sub>O (48 %). A mistura foi mantida em refluxo ( $\approx$  130 °C) por 3 dias. Ao final deste período, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente sendo em seguida vertida em 400 mL de água destilada, havendo formação de um precipitado acinzentado. Na solução aquosa foi então adicionado NaOH (15 %) até dissolução completa do precipitado ( $\approx$  380 mL). A fase aquosa foi lavada 2X com éter etílico em funil de separação. Ao final, a fase aquosa foi acidificada com HCl até haver a precipitação do produto, o qual foi filtrado em funil de Büchner. O rendimento obtido foi de 2,64 g (73,4 %). P.f. 242-249 °C. IV (pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 3256 (largo) (OH), 1650 (C=O), 1592, 1509, 1439, 1368, 1224, 1164. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 7,01 (d,  $J$  = 5,2, 4H, Ar-H), 7,84 (d,  $J$  = 5,2 Hz, 4H, Ar-H), 7,5 (largo) (s, ArO-H, 2H).

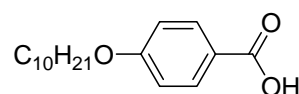
#### 5,6-bis(4-hidroxifenil)-2,3-dicianopirazina (4)





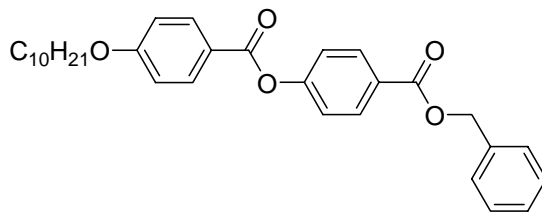
Procedimento igual ao anterior usado para a 5,6-bis(4-metoxifenil)-2,3-dicianopirazina (**3**). Foram utilizados 2,63 g (10,87 mmol) de 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano-1,2-diona (**5**), 1,41 g (13,03 mmol) de 2,3-diaminomaleonitrila, 150 mL de metanol e quantidade catalítica de ácido p-toluenossulfônico. A fim de isolar e purificar o produto foi realizada cromatografia em coluna usando sílica-gel como fase estacionária e uma mistura de hexano/acetato de etila (1:1) como eluente. O produto desejado foi o primeiro a sair. O sólido de coloração amarela intensa foi obtido com rendimento de 3,125 g (91,6 %). Não apresentou ponto de fusão. P.dec. 185 °C. IV (pastilha de KBr)  $\nu_{\max} \text{cm}^{-1}$ : 3407 (largo) (OH), 2250 (C≡N), 2213, 1607, 1590, 1497, 1438, 1373, 1274, 1220, 1173, 1106. RMN-<sup>1</sup>H (acetona d-6)  $\delta$  ppm: 6,86 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 7,50 (d,  $J = 8,8$  Hz, 4H, Ar-H), 9,10 (s, 2H, ArO-H). RMN-<sup>13</sup>C (acetona d-6)  $\delta$  ppm: 114,3; 115,7; 127,6; 129,0; 131,9; 154,8; 160,2. Análise elemental para C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> : Calculado.: C, 68,79; H, 3,21; N, 17,83. Encontrado: C, 68,70; H, 3,45; N, 17,49%. MS (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): [M<sup>+</sup>] 314 (88%), [M<sup>+</sup>+1] 315 (19%), [M<sup>+</sup>+2] 316 (2%), [M<sup>+</sup>-1] 313 (49%), 297 (28%), 119 (100%).

#### Ácido 4-n-deciloibenzóico (**6**)



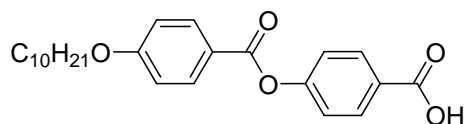
Composto usualmente preparado no laboratório, seguindo procedimento já descrito na literatura.<sup>25</sup>

#### 4-(4-deciloxybenzoiloxy)benzoato de benzila (7)

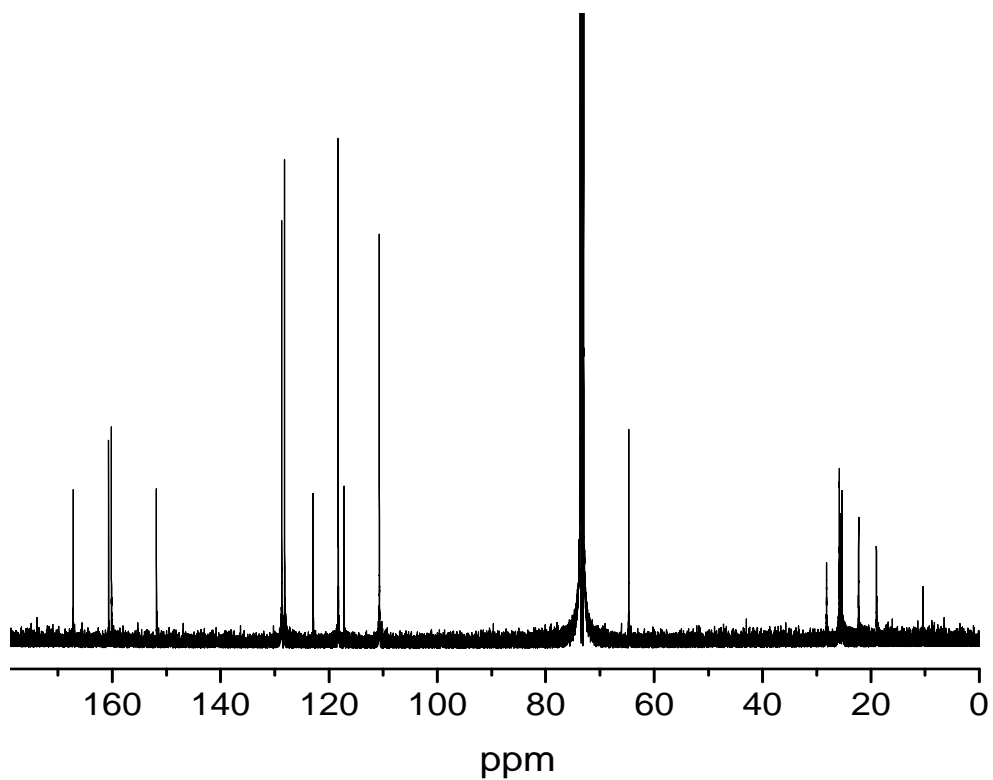


A reação foi baseada em procedimento já descrito na literatura.<sup>26</sup> A um sistema composto por balão (125 mL) de uma boca com saída de gás e condensador previamente flambado sobre fluxo de argônio foi adicionado 8,17 g (29,4 mmol) de ácido 4-deciloxybenzóico (6), 6,70 g (29,4 mmol) de benzil-4-hidroxibenzoato, quantidade catalítica de dimetilaminopiridina (DMAP) e 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. A mistura foi deixada em agitação constante sobre leve fluxo de argônio por 10 minutos e em seguida foi adicionado 6,66 g (32,3 mmol) de diciclohexilcarbodiimida (DCC). A reação foi mantida com agitação constante a temperatura ambiente durante 12 horas. Após esse período a solução foi filtrada em funil de Büchner sendo o sólido retido lavado com bastante CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica foi transferida para um funil de separação e lavada 2X com ácido acético (5 %), 2X com NaOH (5 %) e 3X com água destilada. Ao final a fase orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado em rota-evaporador. Para isolar e purificar o produto foi realizada cromatografia em coluna usando sílica-gel como fase estacionária e CHCl<sub>3</sub> como eluente. O produto foi o primeiro a sair e o rendimento obtido foi de 10,96 g (76,4 %). P.f. 62-65 °C. IV (Pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2851, 1717 (C=O), 1603, 1506, 1459, 1383, 1267, 1207, 1164, 1067, 1012.

### Ácido 4(4-deciloibenzoiloxi)benzóico (8)

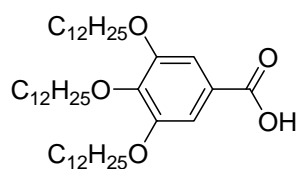


Esta reação de desbenzilação foi realizada de acordo com procedimento semelhante descrito na literatura.<sup>26</sup> Em um recipiente apropriado foram colocados 10,91 g (22,36 mmol) de 4-(4-deciloibenzoiloxi)benzoato de benzila (7), 100 mL de 1,4-dioxano e 2,25 g de catalisador 5% Pd-C. A temperatura do sistema foi mantida em 40 °C e foi realizada a hidrogenação catalítica até cessar completamente o consumo de H<sub>2</sub>. Em seguida a solução foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado em rota-evaporador. O produto foi então recristalizado em etanol a quente. O rendimento obtido foi de 8,36 g (94%). P.f. (Cristal Líquido): Cr – 126,9 °C – SmC – 206,0 °C – N – 218,6 °C – I. IV (Pastilha de KBr)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$  (Figura 7): 2920, 2852, 2551, 1736 (C=O), 1690 (C=O), 1603, 1508, 1466, 1425, 1260, 1205, 1163, 1067, 1012. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,90 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,29 – 1,48 (largo, 14H, -CH<sub>2</sub>-), 1,80 – 1,85 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,06 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,99 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,35 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,16 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,21 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 2H, Ar-H). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 10,43; 18,99; 22,72; 25,37; 25,66; 25,85; 28,19; 64,68; 110,70 117,21; 118,31; 122,92; 128,18; 128,72; 151,80; 160,10; 160,65; 167,20.



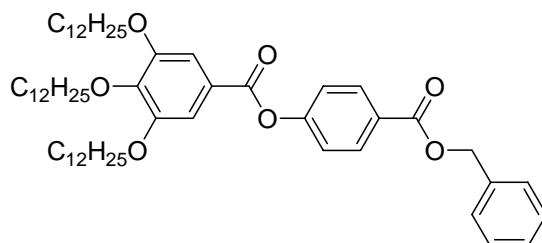
**Figura 29** – Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  do composto **8**.

#### Ácido 3,4,5-n-tris(dodeciloxi)benzóico (**9**)



Composto preparado e caracterizado conforme procedimento descrito na literatura.<sup>29</sup>

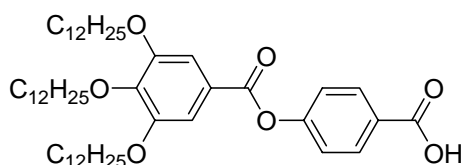
#### 4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoato de benzila (10)



A reação foi baseada em procedimento já descrito na literatura.<sup>30</sup> A um sistema composto por balão (125 mL) de uma boca com saída de gás e condensador previamente flambado sobre fluxo de argônio foi adicionado 3,72 g (5,52 mmol) de ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzóico (**9**), 1,26 g (5,52 mmol) de benzil-4-hidroxibenzoato, quantidade catalítica de dimetilaminopiridina (DMAP) e 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. A mistura foi deixada em agitação constante sobre leve fluxo de argônio por 10 minutos e em seguida foi adicionado 1,25 g (6,06 mmol) de diciclohexilcarbodiimida (DCC). A reação foi mantida com agitação constante a temperatura ambiente durante 12 horas. Após esse período a solução foi filtrada em funil de Büchner sendo o sólido retido lavado com bastante CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica foi transferida para um funil de separação e lavada 2X com ácido acético (5 %) e 2X com NaOH (5 %), formando uma grande e persistente emulsão. Em seguida a fase orgânica foi lavada mais 3X com água destilada, ainda permanecendo parte da emulsão. Ao final a fase orgânica foi secada com bastante sulfato de sódio anidro e o solvente evaporado em rota-evaporador. Para isolar e purificar o produto foi realizada cromatografia em coluna usando sílica-gel como fase estacionária e CHCl<sub>3</sub> como eluente. O produto foi o primeiro a sair e o rendimento obtido foi de 3,91 g (80 %). P.f. 46,8-47,3 °C. IV (Pastilha de KBr)  $\nu_{\text{max}}\text{cm}^{-1}$ : 2921, 2850, 1717 (C=O), 1593, 1431, 1340, 1276, 1198, 1120, 1005. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,87 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1,26 – 1,50 (largo, 54H, -CH<sub>2</sub>-), 1,75 – 1,85 (m, 6H, -

CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,05 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 5,39 (s, 2H, Ar-CH<sub>2</sub>O-), 7,27 – 7,47 (largo, 9H, Ar-H), 8,16 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 14,11; 22,68; 26,06; 29,26; 29,35; 29,55; 29,61; 29,64; 29,68; 29,72; 30,72; 31,91; 66,84; 69,25; 73,60; 108,55; 121,88; 123,34; 127,65; 128,20; 128,30; 128,62; 131,33; 135,91; 143,17; 152,97; 154,82; 164,52; 165,71.

#### Ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (11)



Esta reação de desbenzilação foi realizada de acordo com procedimento semelhante descrito na literatura.<sup>30</sup> Em um recipiente apropriado foram colocados 3,57 g (4,03 mmol) de 4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoato de benzila (**10**), 40 mL de 1,4-dioxano e 0,4 g de catalisador 10% Pd-C. A temperatura do sistema foi mantida em 40 °C e foi realizada a hidrogenação catalítica até cessar completamente o consumo de H<sub>2</sub>. Em seguida a solução foi filtrada em papel pregueado e o solvente evaporado em rota-evaporador. O produto foi então recristalizado em etanol a quente. O rendimento obtido foi de 3,01 g (94%). P.f. 83,5-84,8 °C. IV (Pastilha de KBr)  $\nu_{\max}$ cm<sup>-1</sup>: 2924, 2850, 2551, 1730 (C=O), 1690 (C=O), 1595, 1500, 1460, 1428, 1334, 1301, 1199, 1122, 951, 854. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 0,88 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1,26 – 1,49 (largo, 54H, -CH<sub>2</sub>-), 1,76 – 1,85 (largo, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,07 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>O-), 7,32 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,40 (s, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H), 8,20 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar-H). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm: 14,37; 22,94; 26,29;

26,32; 29,51; 29,61; 29,63; 29,81; 29,88; 29,91; 29,95; 29,98; 30,58; 32,17; 69,51; 73,87;  
108,82; 122,29; 123,52; 126,91; 132,15; 143,48; 153,25; 155,67; 164,72.

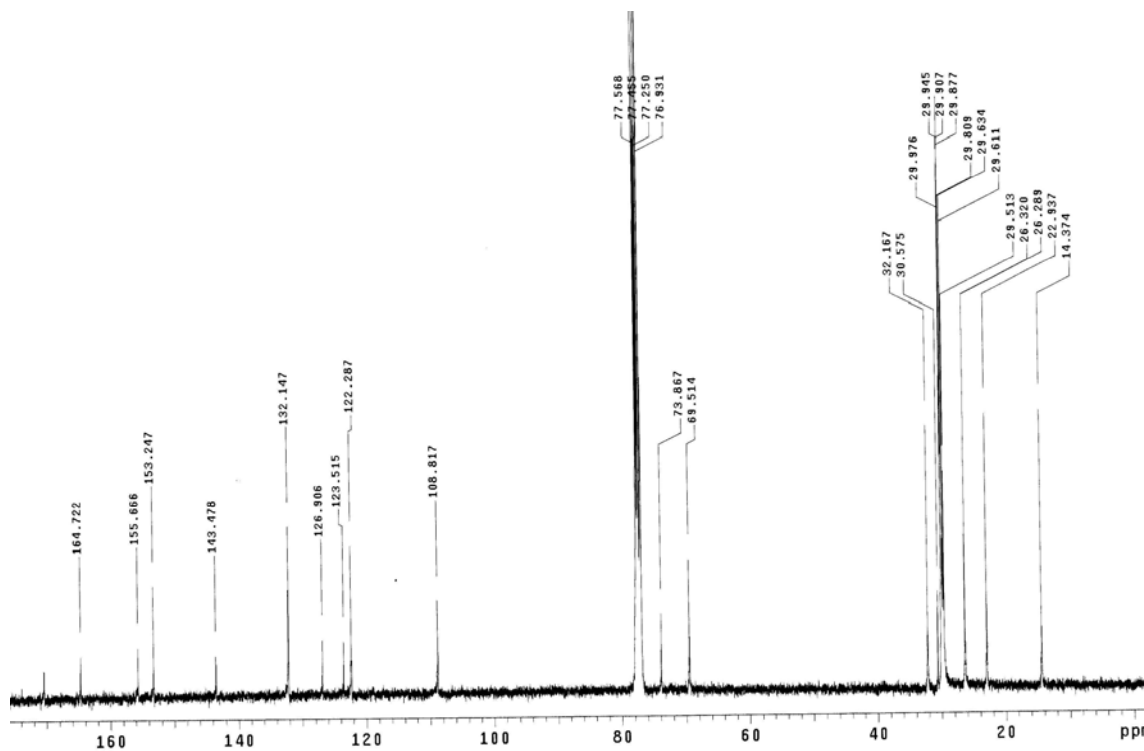
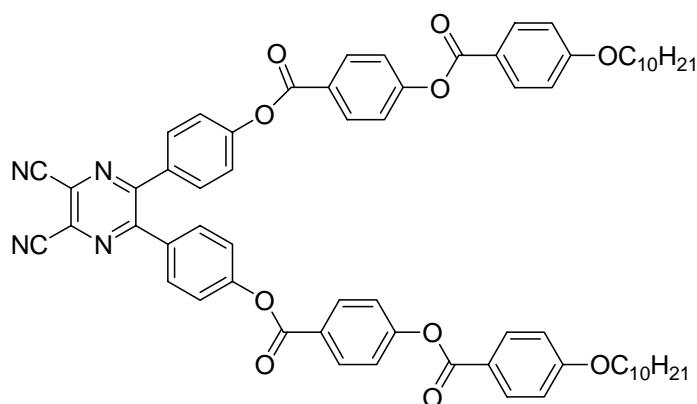


Figura 30 – Espectro de RMN-13C do ácido carboxílico 11.

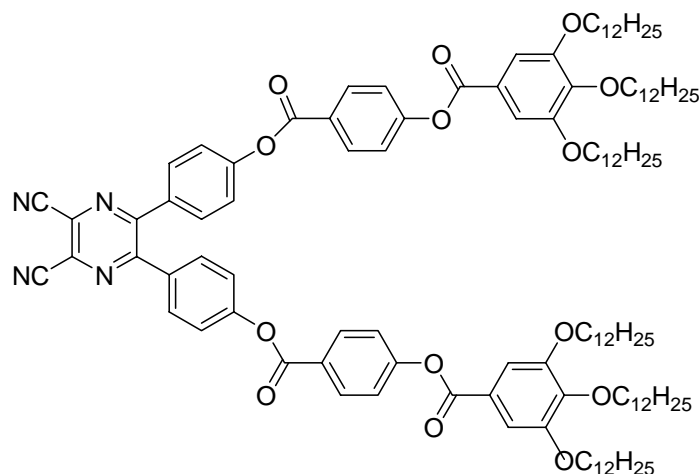
### 5,6-bis(4-(4-(4-deciloxybenzoiloxi)benzoiloxi)fenil)-2,3-dicianopirazina (12)



A um sistema, constituído por balão (125 mL) de uma boca com saída de gás e condensador, previamente flambado sobre fluxo de argônio foram adicionados 0,802 g (2,02 mmol) de ácido 4(4-deciloibenzoiloxi)benzóico (**8**) e 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. Após 5 minutos foi adicionado 0,486 g (2,36 mmol) de DCC e após mais 10 minutos 0,326 (1,04 mmol) de 5,6-bis(4-hidroxifenil)-2,3-dicianopirazina (**4**) e quantidade catalítica de DMAP. A agitação bem como o leve fluxo de argônio foram mantidos por 24 horas a temperatura ambiente. Em seguida, filtrou-se o precipitado formado em papel filtro pregueado, lavando-o com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, o qual foi então evaporado em rota-evaporador e o sólido restante macerado em acetonitrila e filtrado em funil de Büchner. O sólido foi recristalizado em acetonitrila quente e o produto obtido foi percolado em uma pequena coluna cromatográfica usando sílica-gel como fase estacionária e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluente. O rendimento obtido foi de 0,94 g (84,3 %) de um sólido de coloração marrom claro. P.f 144,5 °C. IV (Pastilha de KBr)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 2924, 2852, 2375 (C≡N, fraca), 1736 (C=O), 1602, 1508, 1376, 1260, 1202, 1160, 1052. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,89 (t, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,28 – 1,48 (largo, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 1,79 – 1,86 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,05 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,99 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,32 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,38 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,70 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,15 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 8,27 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, Ar-H). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 14,37; 22,92; 26,20; 29,30; 29,55; 29,59; 29,79; 32,13; 68,63; 113,3; 114,6; 121,0; 122,5; 122,7; 122,8; 126,4; 130,0; 131,5; 132,1; 132,6; 132,7; 153,5; 154,5; 155,9; 164,1; 164,5. Análise elemental para C<sub>66</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub>: Calculado: C, 73,72; H, 6,19; N, 5,21. Encontrado: C, 73,67; H, 6,19; N, 5,09 %.



**5,6-bis(4-(4-(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoiloxi)fenil)-2,3-dicianopirazina (13)**



A um sistema, constituído por balão (125 mL) de uma boca com saída de gás e condensador, previamente flambado sobre fluxo de argônio foram adicionados 1,59 g (2,00 mmol) de ácido 4(3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzóico (**11**), 0,49 g (2,38 mmol) de DCC e 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. Após 10 minutos, foi adicionado 0,32 g (1,02 mmol) de 5,6-bis(4-hidroxifenil)-2,3-dicianopirazina (**4**) e quantidade catalítica de DMAP. A agitação bem como o leve fluxo de argônio foram mantidos por 24 horas a temperatura ambiente. Após este período o sólido formado foi filtrado em papel pregueado, lavado com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e o solvente evaporado em rota-evaporador. O sólido obtido foi purificado em uma pequena coluna cromatográfica usando sílica-gel como fase estacionária e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluente. O rendimento obtido foi de 1,33 g (70 %) de um sólido de coloração amarela clara. P.f. 35 °C IV (Pastilha de KBr)  $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$ : 2923, 2853, 2358 (C≡N, fraca), 1737 (C=O), 1594, 1502, 1462, 1431, 1380, 1335, 1261, 1164, 1061. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 0,88 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1,26 – 1,49 (larga, 108H, -CH<sub>2</sub>-), 1,75 – 1,86 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 4,05 (t, 12H, -CH<sub>2</sub>O-), 7,32 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 4H, Ar-H), 7,37 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 7,41 (s, 4H, Ar-H), 7,70 (d,  $J$  = 8,8 Hz, 4H, Ar-H), 8,28 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 4H, Ar-H). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 14,36;

22,93; 26,32; 29,52; 29,62; 29,88; 29,94; 30,59; 32,16; 69,53; 73,87; 108,8; 113,3; 122,5;  
122,7; 123,4; 126,6; 130,0; 131,6; 132,2; 132,8; 143,6; 153,3; 153,5; 154,5; 155,8; 164,0;  
164,7. Análise elemental para  $C_{118}H_{170}N_4O_{14}$ : Calculado: C, 75,84; H, 9,17; N, 3,00.  
Encontrado: C, 75,78; H, 9,11; N, 3,09 %.

## **6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1) Priestley, E.B. **Introduction to Liquid Crystals**, Plenum Press: New York, (1979);
- 2) Gennes, P.G. de; Prost, J. **The Physics of the Liquid Crystals**, 2nd ed., Clarendon: Oxford, (1993);
- 3) Brown, G.H.; Wolken, J.J. **Liquid Crystals and Biological Structures**, Academic Press: New York (1979);
- 4) Goodby *e col. J. Mater. Chem.*, **11**, 2631 (2001);
- 5) Yelamaggad, C.V.; Shashiskala, I.; Rao, D.S.S.; Prasad, S.K. *Liq. Cryst.*, **31**, 1027 (2004);
- 6) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, J.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.*, **6**, 1231 (1996);
- 7) Goodby, J.W. **Symmetry and Chirality in Liquid Crystals**. In: Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.W., Vill, V. **Handbook of Liquid Crystals**, V.1, Wiley-VCH: Weinheim (1998);
- 8) Heppke, G.; Moro, D. *Science*, **279**, 1872 (1998);
- 9) Lemieux, R.P. *Acc. Chem. Res.*, **34**, 845-853, (2001);
- 10) Lemieux, R.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1161, (2004);
- 11) Giménez, R.; Piñol, M.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **16**, 377 (2004);
- 12) Shirota, Y. *J. Mat. Chem.*, **10**, 1, (2000);

- 13) Nguyen, T., Molinie, P., Destruel, P. **Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes**. In: Nalwa, H. S. **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**, Academic Press: San Diego (2001);
- 14) Lakowicz, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Plenum Press: New York (1983);
- 15) Miller, J.N. **Standards in Fluorescence Spectrometry**, Chapman and Hall Ltd.: London, (1981);
- 16) Cristiano, R.; Santos, D.M.P.O.; Gallardo, H. *Liq.Cryst.* **32**, 7 (2005);
- 17) Cristiano, R.; Ely, F.; Gallardo, H. *Liq.Cryst.* **32**, 15 (2005);
- 18) Weder, C.; Sarwa, C.; Montali, A.; Bastiaansen, A.; Smith, P. *Science*, **279**, 835 (1998);
- 19) Sumrell, G., Stevens, J., Goheen, G.E. *J. Org. Chem.*, 39-41, (1957);
- 20) Vogel, A. I. **Vogel's Textbook of practical organic chemistry**, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons Inc: New York (1989);
- 21) Gilman H.; Broadment, H.S. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2619 (1948);
- 22) Morrison, R.T.; Boyd, R.N. **Química Orgânica**, 10<sup>a</sup> ed., Fundação Calouste GGulbenkian (1993);
- 23) Solomons, T.W.G. **Organic Chemistry**, 5th ed., John Wiley & Sons: New York (1992);
- 24) McMURRY, John **Organic Chemistry**, 6<sup>th</sup> ed., vol. 2, Brook/Cole: Australia (2004);

- 25) Merlo, A.A.; Braun, J.E.; Vasconcelos, U.B.; Ely, F.; Gallardo, H. *Liq. Cryst.* **2**, 657 (2000);
- 26) Murthy, H.N.S.; Sadashiva, B.K. *Liq. Cryst.* **31(10)**, 1347 (2004);
- 27) Carey, F.A. **Organic Chemistry**, 4th ed., McGraw-Hill (2000);
- 28) Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **17**, 522 (1978);
- 29) Hersmis, M.C.; Spiering, A.J.H.; Waterval, R.J.M., Meuldijk, J; Vekemans, J.A.J.M.; Hulshof, L.A. *Organic Process Research & Development* **5**, 54 (2001).;
- 30) Lehmann, M.; Gearba, R.I.; Koch, M.H.J.; Ivanov, D.A. *Chem. Mater.* **16**, 374 (2004);
- 31) Atkins, P.; Paula, J. **Físico Química** vol 2, 7th ed., Editora LTC: Rio de Janeiro (2004);
- 32) Silva, S.M.; Wagner, K.; Weiss, D.; Beckert, R.; Stevani, C.V.; Baader, W.J. *Luminescence* **17**, 362 (2002).